

J. Steiner
Mainz 1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552619_0080

UNTERSUCHUNG DER VERFLÜCHTIGUNG VON SPALTPRODUKTEN AUS
URANTETRAFLUORID-LITHIUMFLUORID-SCHMELZEN

Dissertation zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt beim Fachbereich Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität
Mainz

von

Jürgen Steiner
geb. in Husbäke/Ammerland

Mainz, Januar 1979



Berichterstatter: Prof. Dr. G. Herrmann
Prof. Dr. H.O. Denschlag

mündliche Prüfung: 23.02.1979

Zusammenfassung

Es wurde das Verflüchtigungsverhalten trägerfreier Mengen von Spaltprodukten aus UF_4 -LiF-Schmelzen im Vakuum in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit, Oberflächengröße und Schichtdicke der Schmelze untersucht.

Verflüchtigt werden konnten neben Xe und J die Elemente Zr, Nb, Mo, Tc und Te, während Ru - obwohl aufgrund der physikalischen Daten zu erwarten - nicht im verflüchtigten Anteil nachgewiesen werden konnte.

Es konnte festgestellt werden, daß Transporteffekte sowohl im Innern der Schmelze, als auch in der Gasphase Einfluß auf die Schnelligkeit der Trennung haben. In Kurzzeitversuchen (≤ 5 min) konnten bei 970 K Verflüchtigungsausbeuten bis zu 40-50 % für Te, Zr, Nb und Tc, für Mo sogar um 70 % erreicht werden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Wahl des Systems	4
3. Herstellung der Schmelzen	7
4. Apparatur	9
5. Behandlung der Proben	11
6. Identifizierung der Spaltprodukte	12
7. Physikalische Eigenschaften der identifizierten Elemente und ihrer Fluoride	16
8. Auswertung	20
8.1. Auswerteverfahren	20
8.2. Fehlerbetrachtung	23
9. Theoretische Betrachtungen	26
9.1. Vorgänge in der Schmelze	26
9.2. Verflüchtigung und Thermo chromatografie	28
10. Experimente	31
10.1. Durchführung der Experimente	35
10.2. Abhängigkeit der Verflüchtigungsrate von der Zusammensetzung der Schmelze	36
10.3. Einfluß der Temperatur auf die Verflüchtigung	47
10.4. Zeitabhängigkeit der Verflüchtigung	52
10.5. Einfluß der Oberfläche auf die Verflüchtigungs- geschwindigkeit	59
10.6. Schichtdickenabhängigkeit der Verflüchtigung	62
10.7. Vergleich der Verflüchtigungsraten aus festem UF_4 und einer UF_4 -LiF-Schmelze	66
10.8. Verflüchtigungen ohne Thermo chromatografierohr	67

10.9. Kurzzeitexperimente	72
11. Interpretation der Ergebnisse und Zusammenfassung	87
12. Literatur	99
13. Anhang: Auswerteprogramm	102

1. Einleitung

Trennungen von Spaltproduktgemischen besitzen seit Entdeckung der Kernspaltung im Jahre 1938 durch HAHN und STRASSMANN (1) große Bedeutung zur Erforschung des Spaltprozesses und zum Studium von Radionukliden. Dazu kommen seit langer Zeit Anwendungen im technischen Maßstab. Neben einer Vielzahl von naßchemischen Verfahren sind seit Jahren Methoden zur Abtrennung von verschiedenen Kernreaktionsprodukten in Gebrauch, die auf Verflüchtigung beruhen. Je nach Wahl der Parameter kann so eine Vielzahl der bei Kernreaktionen entstehenden Elemente selektiv abgetrennt werden (2-16).

In letzter Zeit geht die Entwicklung allgemein zu kontinuierlichen Verfahren, die es gestatten, durch Kumulierung auch kurzlebige Radionuklide in meßbaren Aktivitäten zu erhalten. Als Beispiele hierfür seien der Gasjet und das (meist mit einem Jet gekoppelte) SISAK-Verfahren genannt (17-19).

Für die Untersuchung einzelner Isotope ist es jedoch wünschenswert, Massenseparatoren einzusetzen, die eine durch chemische Verfahren nicht zu erreichende zusätzliche Isotopentrennung erlauben. Die Kombination von elementspezifischen Trennverfahren mit Massenseparatoren sollte eine optimale Abtrennung von einzelnen Isotopen bestimmter Elemente gewährleisten.

Durch diese Forderung wird allerdings die Wahl der Parameter stark eingeschränkt. Nicht in Frage kommen naß-chemische Verfahren. Lediglich Verfahren, die Trennungen unter Beteiligung der Gasphase ermöglichen, sind als Vorstufe einer Massenauftrennung im Separator einsetzbar. Eine weitere Randbedingung ist durch die in der Ionenquelle des Separators vorliegenden niedrigen Drücke gegeben.

Es können sowohl dünne Targets herangezogen werden, bei denen die Rückstoßenergie der Kernreaktionsprodukte ausreicht, um sie aus dem Target freizusetzen (11-16) als auch dicke Targets, bei denen die Reaktionsprodukte innerhalb des Targets chemische Verbindungen eingehen und durch Diffusion und Verflüchtigung in die Gasphase gelangen. Hier ergibt sich aufgrund der Siedepunkte und der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten in der Schmelze bereits eine Elementauftrennung (3,4). Bei dünnen Targets müssen durch Reaktionen in der Gasphase flüchtige bzw. nichtflüchtige Verbindungen gebildet werden, damit eine Auftrennung durch eine anschließende Thermochematografie erfolgen kann. Für dicke Targets ist dies eine zusätzliche Möglichkeit, eine weitere Selektion durchzuführen (9).

Versuche, die von BURKHARD et al. (20) am Mainzer Triga-Reaktor mit dicken UF_4 -Targets durchgeführt wurden, brachten nicht den gewünschten Erfolg. Es konnten außer Edelgasen und Halogenen nur noch geringe Mengen Zirkonium in der

Auffangposition nachgewiesen werden.

Aufgabe dieser Arbeit war die Untersuchung des Verflüchtungsverhaltens der Spaltprodukte unter den Bedingungen, die beim Betrieb eines Massenseparators herrschen.

2. Wahl des Systems

Die Halogenide vieler Elemente besitzen niedrige Siede- bzw. Sublimationspunkte und sind auch bei höheren Temperaturen thermisch stabil. Sie eignen sich deshalb gut für Trennverfahren, die unter Beteiligung der Gasphase ablaufen.

Experimente zur Verflüchtigung von Spaltprodukten im Gasstrom von M. WEBER et al. (4) zeigten, daß ein Fluoridsystem geeignet ist, um den größten Teil der durch Kernspaltung des ^{235}U gebildeten Elemente im festen bzw. flüssigen Zustand zurückzuhalten und nur eine begrenzte Anzahl von Elementen in die Gasphase zu überführen.

Mit der Wahl des Systems ist zunächst einmal bei den Halogeniden nur in begrenztem Umfang die Zusammensetzung der Gasphase zu beeinflussen, da sich die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen für die meisten hier interessierenden Elemente beim Übergang zu anderen Halogeniden in ähnlicher Weise ändern. Eine wesentlich größere Möglichkeit, die aus dem Target verflüchtigten Elemente zu variieren, bietet die Veränderung von Druck und Temperatur.

Die Fluorverbindungen besitzen aufgrund der hohen Elektronegativität des Fluors eine sehr hohe Bindungsenergie, so daß Radiolyse in einem weit geringeren Maße zu er-

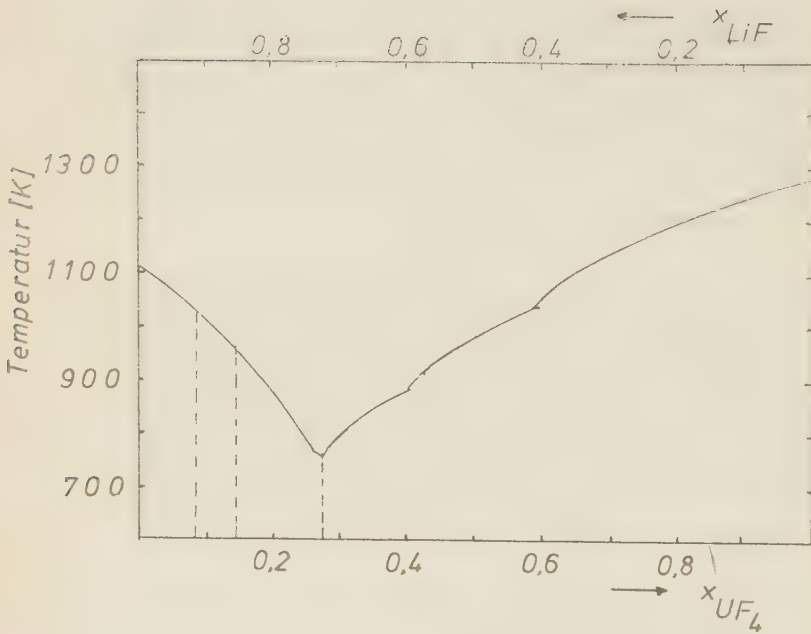
warten ist als bei Chlorid- und Bromidsystemen. Fluoridsysteme bieten weiter den Vorteil, daß keine langlebigen radioaktiven Fluorisotope bei der Bestrahlung mit thermischen Neutronen entstehen, die die Auswertung der γ -Spektren stören könnten. Zudem liegen die Siedepunkte der Fluoride in der Regel niedriger als die der entsprechenden Chloride, so daß bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden kann.

Die Suche nach einem geeigneten System zur Abtrennung von Spaltprodukten durch Verflüchtigung führte auch über die Überlegung der Freisetzungsgeschwindigkeit der Spaltproduktverbindungen. Hier sollten aufgrund der um Größenordnungen höheren Diffusionsgeschwindigkeit Schmelzen bessere Ergebnisse bringen als Festkörper (Die Diffusionskoeffizienten in Festkörpern liegen im Bereich von 10^{-5} bis $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, in Flüssigkeiten bei $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Aus diesen Gründen fiel die Wahl auf das Uranfluorid-Lithiumfluoridsystem.

Das Phasendiagramm dieses Systems (Abbildung 1) weist aus, daß das System UF_4 -LiF bei einer Zusammensetzung von 27 Mol% UF_4 und 73 Mol% LiF ein Eutektikum besitzt. Die Komponenten wurden als $4\text{LiF} \cdot \text{UF}_4$ und $7\text{LiF} \cdot 6\text{UF}_4$ bestimmt. Der Schmelzpunkt des eutektischen Gemisches liegt bei 763 K. Weiter sind noch peritektische Punkte bei 26 Mol% UF_4 (Schmelzpunkt 773 K), 40 Mol% UF_4

Abbildung 1: Schmelzdiagramm des Systems UF_4 -LiF (21)



(Schmelzpunkt 883 K) und 57 Mol% UF_4 (Schmelzpunkt 1048 K) vorhanden (21).

3. Herstellung der Schmelzen

Zur Herstellung der Lithiumfluorid-Uranfluorid-Schmelzen wurden stöchiometrische Mengen von Lithiumfluorid und Urantetrafluorid in einem Korundtiegel gemischt. Da die entstehenden Schmelzen bei den zur Herstellung erreichten Temperaturen feuchtigkeits- und luftempfindlich sind, wurden die Gemische zunächst mehrere Stunden lang bei 390 K im Vakuum getrocknet. Durch direkt anschließendes Erhitzen der Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung bis zur Reaktion wurden die einzelnen Schmelzen erhalten. Die Zusammensetzung der Schmelzen wurde zur Bestimmung des Schmelzpunktes durch die Aufnahme von Abkühlungskurven (Abbildung 2) kontrolliert.

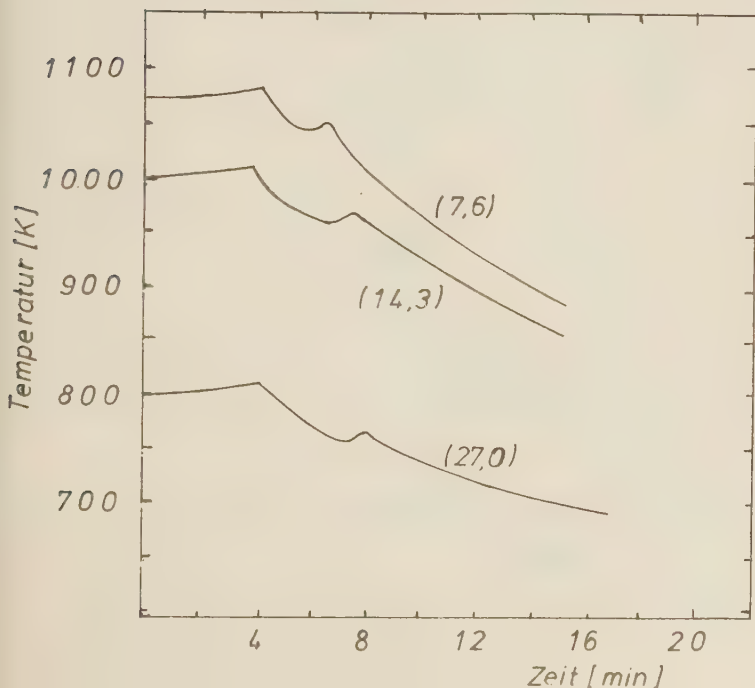


Abbildung 2:

Abkühlungs-
kurven der
 UF_4 -LiF-
Schmelzen

(Zahlen in
Klammern:
Mol% UF_4)

Es resultierten dunkelgrüne Schmelzkuchen. Nach Abkühlung der entstandenen Produkte im Vakuum wurden die Proben mechanisch zerkleinert und standen in Pulverform für die Experimente zur Verfügung.

Es wurden Schmelzen mit unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und zwar mit 7,6 Mol% UF_4 , 14,3 Mol% UF_4 und 27 Mol% UF_4 (Tabelle 1).

Tabelle 1: Schmelzpunkte der hergestellten Uranfluorid-Lithiumfluorid-Schmelzen

Zusammensetzung	$F_{\text{best.}}(\text{K})$	$F_{\text{Lit.}}(\text{K})^+$
7,6 Mol% UF_4 /92,4 Mol% LiF	1043	1048
14,3 Mol% UF_4 /85,7 Mol% LiF	963	973
27,0 Mol% UF_4 /63,0 Mol% LiF	763	763

⁺Die Literaturwerte wurden dem Diagramm (Abbildung 1) entnommen.

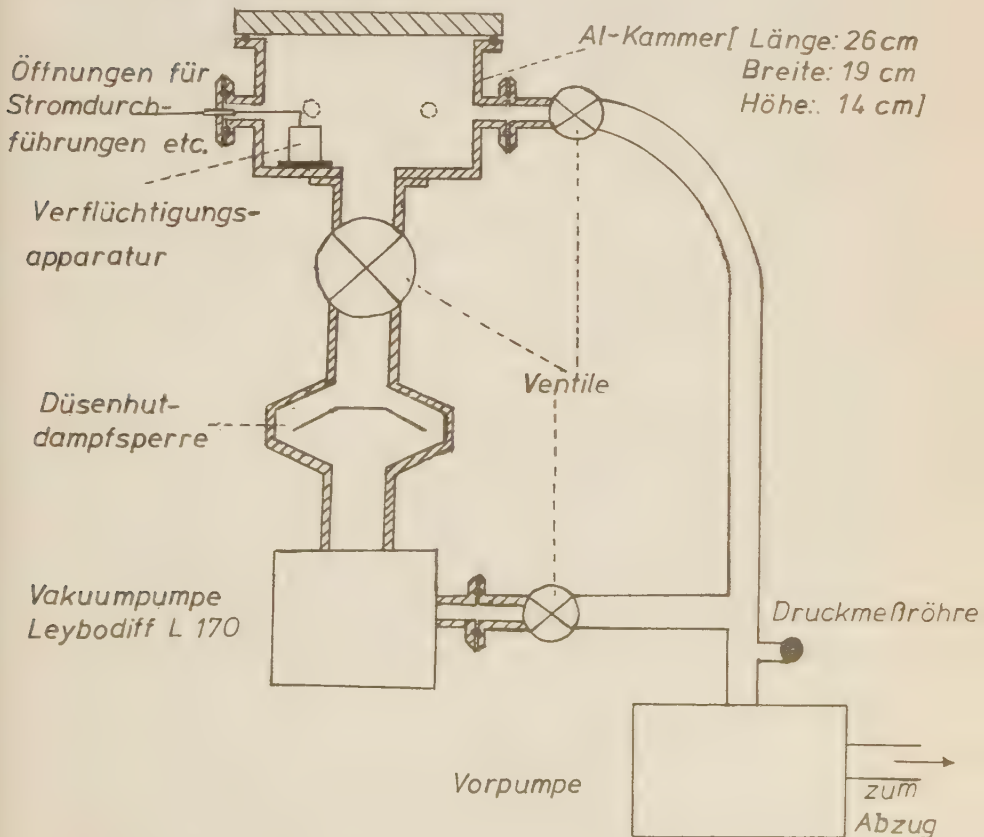
4. Apparatur

a) Vakuumanlage

Die Verflüchtigungen, wie auch die Herstellung der Schmelzen wurden in einer evakuierbaren Aluminiumkammer (Abbildung 3) durchgeführt.

Abbildung 3: Vakuumanlage

Abdeckplatte (Glas)



Bedingt durch die technischen Daten der Leybodiff L 170 Hochvakuumpumpe mußte durch eine Vorpumpe zunächst ein Druck von 1,3 Pa im gesamten System erzeugt werden, bevor die Hochvakuumpumpe eingeschaltet werden konnte. Der erreichte Druck betrug unter Versuchsbedingungen 0,013 Pa.

Die Druckmessung wurde mit Hilfe von Ionisationsröhren durchgeführt. Temperaturmessung im System erfolgte über ein Ni-CrNi-Thermoelement, das über ein Referenzelement (273 K) und einen Spannungsteiler an einen Siemens-Kompensographen angeschlossen war.

b) Verflüchtigungsapparatur

Da im Laufe der Arbeit die Verflüchtigungsapparatur mehrmals modifiziert wurde, soll hier nur der prinzipielle Aufbau geschildert werden.

Ein Bornitridtiegel mit einem Durchmesser und einer Höhe von einem Zentimeter, in dem sich die Lithium-fluorid-Uranfluorid-Schmelze befand, wurde durch eine Widerstandsheizung aus Tantaldraht erhitzt. Um diese Einheit herum befand sich ein Hitzeschild aus Edelstahlfolie, um Temperaturen von über 1000 K erreichen zu können.

Weitere Details werden jeweils bei den entsprechenden Versuchen beschrieben.

5. Behandlung der Proben

Die jeweils für die Experimente eingesetzte Menge der Schmelzen wurde im Reaktor des Instituts mit thermischen Neutronen bestrahlt. Der Neutronenfluß betrug $7 \cdot 10^{11}$ Neutronen $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Proben von 200 mg wurden maximal eine Stunde, Proben mit geringerer Masse bis zu zwei Stunden bestrahlt, um ausreichende Intensitäten an Spaltproduktaktivität zu erhalten.

Die Abklingzeit nach der Bestrahlung betrug mindestens 24 Stunden und die Aufarbeitung erfolgte in der Regel während einer Woche nach Bestrahlung.

6. Identifizierung der Spaltprodukte

Abbildung 4 zeigt ein charakteristisches γ -Spektrum einer Probe einen Tag nach Bestrahlung.

Aufgrund der Bestimmung von Energie und Halbwertszeit der einzelnen Linien konnten sie den in Tabelle 2 aufgeführten Nukliden zugeordnet werden(22).

In älteren bestrahlten Proben konnten weitere Isotope mit längerer Halbwertszeit nachgewiesen werden (Tabelle 3), die vorher im γ -Spektrum des ungetrennten Spaltproduktgemischs wegen der zu kurzen Meßzeit keine statistisch signifikanten Peaks lieferten.

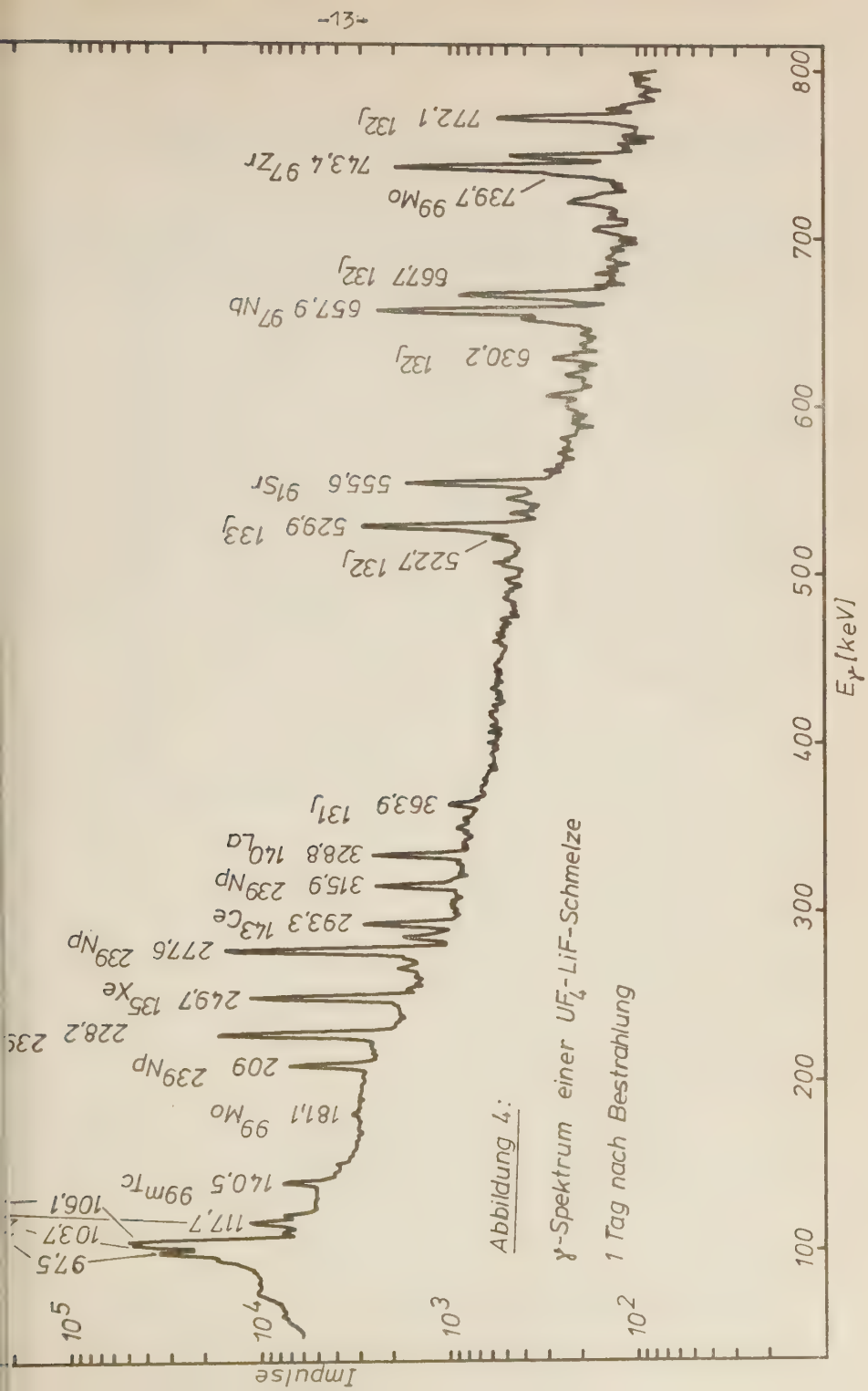


Tabelle 2: Identifizierte Radionuklide in UF₄-LiF-Schmelzen einen Tag nach Bestrahlung

Nuklid	t _{1/2}	gefundene E(keV) im Bereich von 70 - 1000 keV
⁹¹ Sr	9,67 h	555,6
⁹⁷ Zr	17,0 h	743,4
^{97m} Nb	0,9 min	743,3
⁹⁷ Nb	43 min	657,9
⁹⁹ Mo	66,2 h	181,1; 739,7
^{99m} Tc	6,0 h	140,5
¹³² Te	78,0 h	228,2
¹³¹ J	8,06 d	363,9
¹³² J	2,28 h	522,7; 630,2; 667,7; 772,1; 812,2; 954,6
¹³³ J	20,3 h	529,9
¹³⁵ Xe	9,14 h	249,7
¹⁴⁰ La	40,27 h	328,8; 487,0
¹⁴³ Ce	33,7 h	293,3
²³⁹ Np	2,35 d	99,5; 103,7; 106,1; 117,7 120,7; 209,8; 228,2; 277,6; 315,9; 315,9;

Tabelle 3: Identifizierte Radionuklide in älteren Proben

Nuklid	$t_{1/2}$	gefundene E (keV) im Bereich von 70 - 1000 keV
^{95}Zr	65 d	724,2; 756,7
^{95}Nb	35 d	765,8
^{103}Ru	39,6 d	497,0
^{133}Xe	5,27d	81,0
^{140}Ba	12,8 d	163,0; 304,8; 512,0; 537,4
^{141}Ce	33,0 d	145,5

7. Physikalische Eigenschaften der identifizierten Elemente und ihrer Fluoride

Einige der in den Tabellen 2 und 3 aufgeführten Elemente oder ihre Fluorverbindungen sind schon unter Atmosphärendruck bei Temperaturen unter 1000 K flüchtig. Ihre physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 4 dargestellt.

Bei einer Reduzierung des Drucks ist eine Verflüchtigung schon bei tieferen Temperaturen zu erwarten. Voraussagen lassen sich aus den Dampfdruckkurven (Abbildung 5) der Elemente bzw. der Fluorverbindungen machen.

So sollten schon unter 350 K bei einem Druck von 0,013 Pa TcF_6 , NbF_5 , SbF_5^+ und RuF_5 flüchtig sein. Bei der Schmelztemperatur des eutektischen Urantetrafluorid-Lithiumfluoridgemischs (763 K) ist auch der Siedepunkt für Te_2 und ZrF_4 erreicht. Bei etwa 1100 K sollte auch UF_4 einen beträchtlichen Dampfdruck aufweisen. Der Dampfdruck der reinen Substanz kann hier jedoch nicht in Ansatz gebracht werden, da bei Mischungen nach dem RAOULTschen Gesetz eine Dampfdruckerniedrigung eintritt. Der hieraus errechnete UF_4 -Druck beträgt $3,55 \cdot 10^{-3}$ Pa. Die Partialdrücke der Stützprodukte können hierbei vernachlässigt werden, da diese nur in trägerfreien Mengen vorliegen.

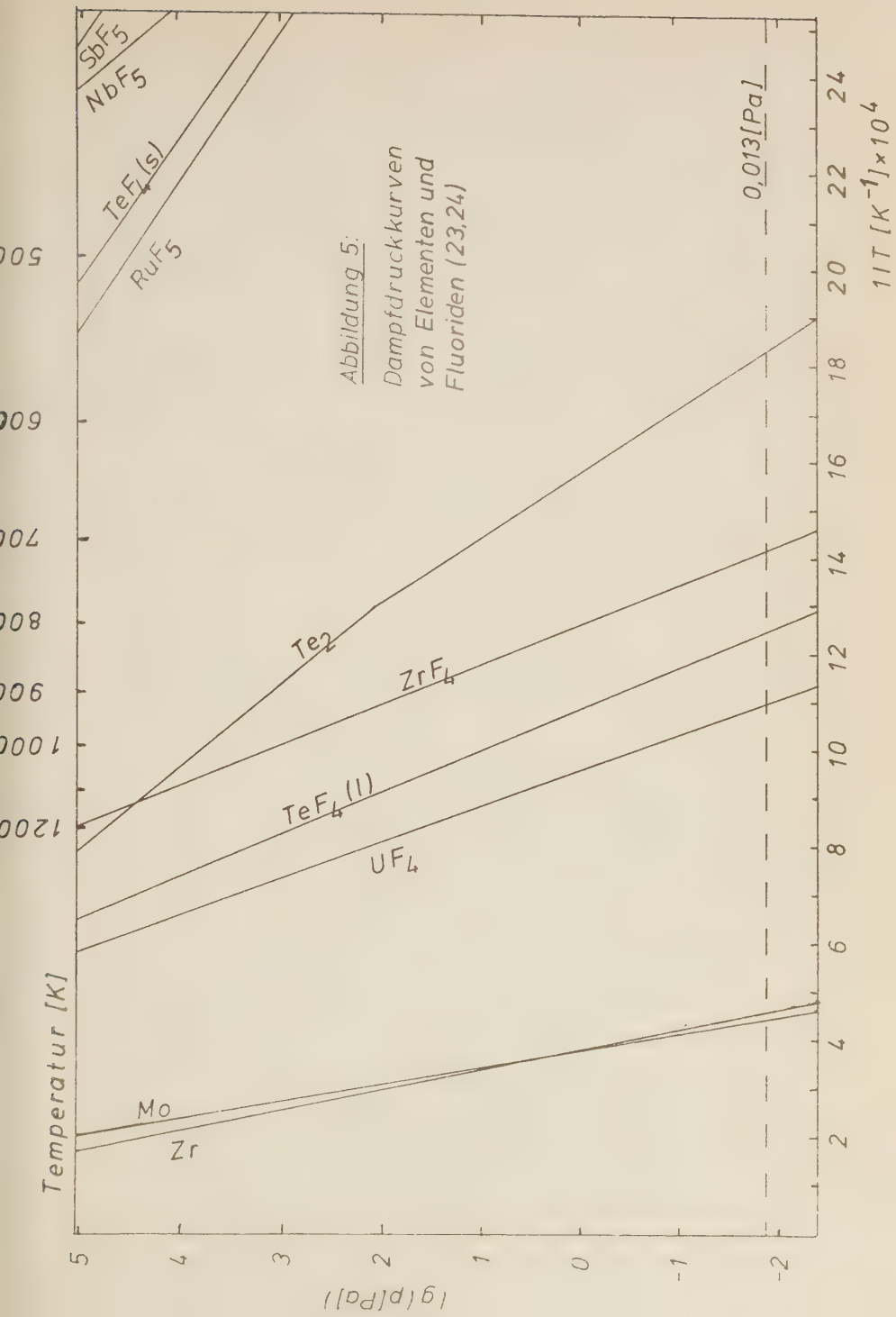
⁺Sb-Isotope konnten aufgrund der ungünstigen Zerfallseigenschaften nicht identifiziert werden.

Nicht verflüchtigt werden sollten Sr, Ba, La, Ce und Np, da die Siedepunkte der Elemente wie auch die der Fluoride weit oberhalb der im Experiment erreichten Temperaturen liegen.

Tabelle 4: Schmelz- (F) und Siede- (Kp) bzw. Sublimationspunkte (Sp) von Elementen und Fluoriden (21)

a) Elemente		
Element	F (K)	Kp o. Sp (K)
Sr	1073	1639
Zr	1803	3173
Nb	2688	3173
Mo	2893	5073
Tc	2523	4973
Ru	1723	4373
Te	698	1663
J	387	458
Xe	161	165
Ba	983	1911
La	1193	4774
Ce	910	4173
Np	913	4175

b) Fluoride		
Verbindung	F (K)	Kp o. Sp (K)
SrF_2	1463	(2733)
ZrF_4	subl.	1276
NbF_5	349	506
MoF_6	290	308
TcF_6	310	328
RuF_5	359	400
TeF_4	403	677
JF_7	279(Druck)	278
BaF_2	1593	2533
LaF_3	1490	
CeF_4	1733	2600
NpF_4		



8. Auswertung

8.1. Auswerteverfahren

Zur Auswertung der Experimente wurden mit einem Ge(Li)-Halbleiterdetektor γ -Spektren aufgenommen und auf Magnetband gespeichert. Nach Transferieren auf eine Magnetplatte konnten sie auf der institutseigenen Rechanlage vom Typ PDP 11/45 ausgewertet werden.

Zuerst wurden die Peaks mit dem Systemprogramm "GAMMA" (25) durch eine asymmetrische Gaußfunktion vom Typ

$$y = a \cdot e^{-x^2} + b \quad (1)$$

mit der Peakintensität y , der Höhe der Gaußverteilung a , der Kanallaufzahl x und einem Asymmetriefaktor b angefitet und integriert. Die Anpassung der Parameter an die Meßdaten erfolgte durch einen Eichfile, der mit Eichspektren von Standards durch ein Programm "GSE" erzeugt werden kann.

Die Berechnung der Verflüchtigungsausbeute erfolgte mit Hilfe eines eigenen Fortran-Programmes "CORA", das die durch das Fit-Programm "GAMMA" gewonnenen Intensitäten der Peaks auf einen internen Standard normierte (s. Anhang). Dieser interne Standard war frei wählbar und bestand aus Peaks der nichtflüchtigen Nuklide. Weiter erfolgte eine Korrektur für die Halbwertszeit der einzelnen Nuklide.

In der Regel wurden die Verflüchtigungsausbeuten aus Differenzmessungen der Probe vor und nach der Verflüchtigung bestimmt. Zur Sicherheit wurde eine Standardprobe mit gleicher Masse und gleicher Vorgeschichte mitgemessen. Dieses Verfahren bedingt, daß geringe Verflüchtigungsraten ($< 5\%$) nicht feststellbar sind.

Wo es möglich war, wurde auch der aus der Schmelze verflüchtigte und auf Fingern niedergeschlagene Anteil zur Kontrolle der Verflüchtigungsausbeute mit herangezogen.

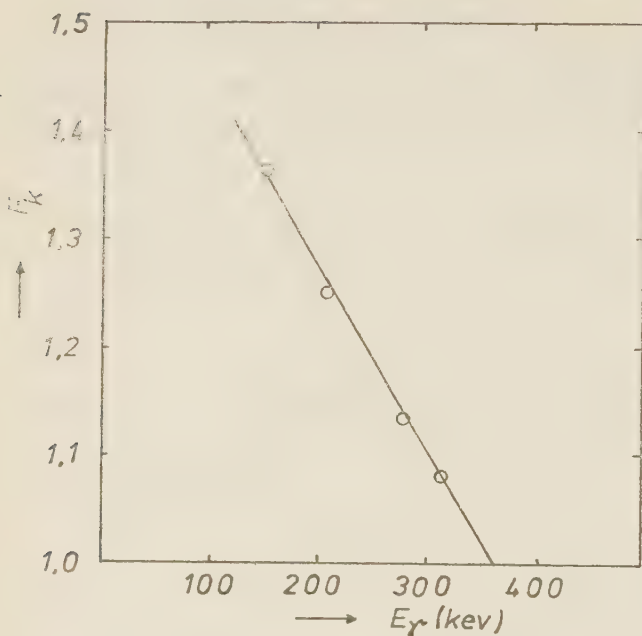
Bei der Auswertung der Versuche stellte es sich heraus, daß eine weitere Korrektur für die unterschiedliche Absorption der γ -Strahlung in den Polyäthylenbestrahlungskapseln mit den nicht verflüchtigten Proben und in den Bornitridtiegeln mit den Verflüchtigungsrückständen notwendig ist (Abbildung 6).

Da zwischen 400 keV und 480 keV keine Peaks auftreten, konnte ein linearer Fit für die Korrekturkurve verwendet werden. Die Energieabhängigkeit des Korrekturfaktors F_k im Bereich von 100 - 400 keV wurde so durch die Funktion

$$F_k = 1,582 - 0,00155 \cdot x \quad (2)$$

mit x der Energie des Peaks in keV bestimmt. Der Korrekturfaktor F_k ist bestimmt durch das Verhältnis der Intensität von Peaks nichtflüchtiger Nuklide nach der Verflüchtigung zu der Intensität vor dem Experiment.

Abbildung 6: Energieabhängigkeit des Korrekturfaktors



Zur Auswertung für die Elemente Molybdän und Tellur wurden außer den γ -Linien der Isotope ^{99}Mo bzw. ^{132}Te auch die Linien der Tochternuklide $^{99\text{m}}\text{Tc}$ und ^{132}J nach der Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts benutzt.

Für die Tellurauswertung war dies bei Anwesenheit von ^{239}Np der einzige Weg, um durch γ -Messung die Ausbeute zu bestimmen, da die einzige starke Linie des ^{132}Te bei 223,2 keV durch eine starke γ -Linie des ^{239}Np überlagert wird.

8.2. Fehlerbetrachtung

Apparative Fehler sind bestimmt durch die Ablesegenauigkeiten der Instrumente und der Möglichkeit der Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuchsparameter.

Die Ablesegenauigkeiten betragen für

Druck	10^{-3} Pa,
Temperatur	1 K,
Heizspannung	0,05 V,
Heizstrom	0,1 A,
Zeit	1 s.

Der Druck wurde während der Experimente zu $(0,013 \text{ Pa} \pm 0,004 \text{ Pa})$ bestimmt; dies entspricht z.B. für ZrF_4 eine Variation des Sublimationspunktes zwischen 690 und 714 K. Dagegen fällt der Fehler in der Reproduzierbarkeit der Temperatur ($\pm 5 \text{ K}$) nicht ins Gewicht. Fehler in der Zeitbestimmung können bei fast allen Experimenten vernachlässigt werden, da selbst bei 2-Minuten-Verflüchtigungen eine Zeitdifferenz von 5 s nur einen Fehler von 4 % ergibt.

In die Auswertung gehen weiter die statistischen Fehler der Messungen ein, die abhängen von der Intensität einer γ -Linie und dem Untergrund des Spektrums. Generell war in dieser Beziehung die Bestimmung der ^{19}Au -Verflüchtigungsausbeute unbefriedigend, da die 181,1 keV-Linie mit einer gegenüber den benachbarten γ -Linien anderer Nuklide geringen Intensität auf einem hohen Untergrund saß. In der

Regel wurde darum die ^{99}Mo -Ausbeute nach der Einstellung des Zerfallsgleichgewichts über die 140,5 keV-Linie des Tochternuklids $^{99\text{m}}\text{Tc}$ bestimmt.

Auswertefehler treten vor allem in den Fällen ^{97}Nb und $^{99\text{m}}\text{Tc}$ auf, deren Mutternuklide ^{97}Zr und ^{99}Mo ebenfalls noch in der Schmelze vorhanden sind und dauernd ihre Tochternuklide nachbilden. Die Fehler in der Bestimmung der Mutternuklide werden voll auf die Auswertung für das Tochternuklid übertragen. Eine weitere Fehlerquelle liegt in der Unmöglichkeit, einen exakten Trennzeitpunkt zu bestimmen, da keine Informationen darüber existieren, zu welchem Zeitpunkt die Verflüchtigung des Tochternuklids beginnt. Es können auch keine quantitativen Aussagen über die Verflüchtigung der während der Experimentdauer nachgebildeten Aktivität gemacht werden.

Vor diesem Hintergrund ist es nicht verwunderlich, daß die Fehler von Einzelexperimenten unter gleichen experimentellen Bedingungen in der Regel bei ± 10 bis ± 15 % absoluter Abweichung vom Mittelwert lagen. Dies trifft zu für Experimente, bei denen die Verflüchtigungsausbeute durch Differenzmessung bestimmt wurde. Für die Kurzzeitexperimente, bei denen neben der Differenzmessung noch die Kontrolle durch die Erfassung des verflüchtigten Anteils und eine Ankerung der Meßpräparate zum Tragen kamen, liegen die Meßwerte für Nuklide, die nicht nachgebildet werden, innerhalb von 10 bis 15 %. Erhebliche Fehler können

auch hier wieder bei ^{97}Nb und $^{99\text{m}}\text{Tc}$ auftreten.

In der Regel wurden zur Bestimmung der Verflüchtigungs-
ausbeuten drei unabhängige Experimente unter gleichen Be-
dingungen durchgeführt. Qualitative Trends (Abhängigkeit
der Verflüchtigung von der Schmelzenzusammensetzung,
Schichtdickenabhängigkeit der Verflüchtigung) konnten
in Einzelversuchen aufgezeigt werden.

9. Theoretische Betrachtungen

9.1 Vorgänge in der Schmelze

Durch Spaltungen von ^{235}U entstehen hochgeladene Ionen von Spaltprodukten. Auch durch den danach folgenden radioaktiven Zerfall werden aus den Atomen Elektronen herausgeschlagen, so daß man annehmen kann, daß in einer Fluoridschmelze, die Spaltprodukte enthält, diese als Fluoride in ihrer höchsten unter den gegebenen Umständen thermodynamisch stabilen Wertigkeitsstufe existieren. Die resultierenden Fluoride können sowohl ionischen als auch kovalenten Charakter besitzen. In Ionenform liegen die Fluoride der meisten Hauptgruppenelemente und der nachgewiesenen Seltenen Erden vor, während die Fluoride der Übergangsmetalle meist kovalente, wenngleich auch polarisierte Bindungen aufweisen. Kovalente Bindungen liegen aber auch bei Hauptgruppenelementfluoriden vor, bei denen d-Elektronen an den Bindungen beteiligt sind, wie bei hohen Wertigkeitsstufen des Tellurs (TeF_4).

Bei einem großen Fluoridangebot, wie es in den Schmelzen vorliegt, werden sich weiter mit den kovalenten Fluoriden Komplexionen bilden, die dann als Anionen in der Schmelze

Die Diffusion der Spaltprodukte in

so langsam, daß man bei den Experimenten während der Aufheizphase bis zum Erreichen des Schmelzpunktes eine isotrope Verteilung der Spaltprodukte mit Ausnahme von Xenon annehmen kann. Durch den Übergang in den flüssigen Zustand wird die Beweglichkeit der Ionen und Moleküle um ein Vielfaches größer. Die Diffusionsvorgänge können wesentlich schneller ablaufen.

Diffusion kann betrachtet werden als ein Transportvorgang, der durch das Bestreben ausgelöst wird, eine vollkommene Gleichverteilung aller in einer Mischung vorhandenen Komponenten zu erreichen. Da in den betrachteten Uranfluorid-Lithiumfluoridschmelzen trägerfreie Mengen von Spaltproduktfluoriden in eine Matrix aus Li^+ - und UF_6^{--} -Ionen eingebettet sind, müssen die Diffusionsvorgänge der Spaltprodukte als individuelle Vorgänge betrachtet werden. Diffusionsgleichungen wie die FICK'schen Gesetze, die makroskopische Eigenschaften von Stoffen beschreiben, können lediglich Anhaltspunkte liefern.

Der auf die Diffusion der Ionen zur Oberfläche der Schmelze folgende Schritt ist die Überführung der Komplexionen in eine Form, die als neutrales Molekül in die Gasphase übertreten kann. Für das sich ausbildende Zersetzungsgleichgewicht gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für andere chemische Gleichgewichte, doch lassen sich die vorliegenden komplizierten Verhältnisse nicht quantitativ erfassen.

9.2 Verflüchtigung und Thermochromatografie

Unter dem Begriff Verflüchtigung kann man zwei der gängigsten Verfahren zur Trennung von Gemischen - Destillation und Sublimation - zusammenfassen, deren Trenneffekt auf den unterschiedlichen Temperaturen beruht, bei denen Stoffe vom festen bzw. flüssigen Zustand in die Gasphase übergehen.

Ein Teil der Moleküle, die in der Flüssigkeit eine thermische Energieverteilung besitzen, verfügt über einen Energieinhalt, der ausreicht, um die Anziehungskräfte in der Flüssigkeit zu überwinden. Der Anteil der Moleküle mit $E \geq E_r^+$, die in die Gasphase übertreten können, ist abhängig von der Temperatur; er wird um so größer, je höher die Temperatur wird. Am Siedepunkt des Stoffes wird die thermische Energie so groß, daß ein vollständiger Übergang in die Gasphase erfolgen kann. Der Siedepunkt ist abhängig vom Druck des Systems. Durch die Reduzierung des Drucks ist es möglich, hochsiedende Stoffe schon bei niedrigeren Temperaturen zu verdampfen.

Für Verdampfung ist eine Volumenarbeit nötig, die als die Verdampfungsenthalpie des Stoffes angesehen werden kann. Die Verdampfungsenthalpie ΔH_v muß während des Vorganges dauernd in Form von Wärme dem System zugeführt werden.

* E_r ist die Energie, die benötigt wird, um die Rückhaltekkräfte in der Flüssigkeit zu überwinden.

Die kinetische Betrachtung der Verflüchtigung kann analog einer chemischen Reaktion durchgeführt werden.

Der Verflüchtigung, deren Geschwindigkeit v_v , gegeben durch

$$v_v = k_v \cdot A_{fl} \quad (3)$$

mit k_v einer stoffabhängigen Geschwindigkeitskonstante und A_{fl} der Menge des Stoffes in der Flüssigkeit, ist ein Kondensationsvorgang entgegengesetzt, dessen Geschwindigkeit v_k durch die Gleichung

$$v_k = k_k \cdot A_g \quad (4)$$

mit k_k einer Kondensationskonstante und A_g der Menge des Stoffes in der Gasphase beschrieben werden kann.

In einem geschlossenen System führt die Verdampfung zu einem dynamischen Gleichgewicht, für das man aus den Gleichungen (3) und (4) durch $v_v = v_k$ die Bedingung

$$\frac{k_v}{k_k} = \frac{A_g}{A_{fl}} = K \quad (K = \text{Gleichgewichtskonstante der Verflüchtigung}) \quad (5)$$

erhält.

Dieses Gleichgewicht ist wegen

$$K = e^{-\frac{\Delta G_v}{RT}} \quad (\Delta G_v = \text{Freie Enthalpie der Verflüchtigung}) \quad (6)$$

temperaturabhängig und verlagert sich mit steigender Temperatur zur Gasphase.

Eine Steigerung der Verflüchtigungsrate ist durch Unterdrücken der Kondensation zu erreichen. Dies kann geschehen, indem durch einen Gasstrom die in die Gasphase übergetretenen Moleküle aus dem Gasraum über der Flüssigkeit wegtransportiert werden.

Dies ist allerdings im Hinblick auf einen Einsatz der Methode in Verbindung mit einem Massenseparator nicht vorteilhaft. Eine zweite Möglichkeit, auch im Hochvakuum das Verdampfungsgleichgewicht zu beeinflussen, besteht in der Verwendung von Adsorbern, die an ihrer Oberfläche Gasmoleküle binden können. Auch hier stellt sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption ein.

In diesem Falle bietet sich die Möglichkeit durch einen Temperaturgradienten, der entlang eines Rohres verläuft, eine Aufspaltung der verflüchtigten Verbindungen zu erreichen. Dieses Verfahren wurde im Trägergasstrom in verschiedenen Systemen untersucht (9 - 16).

Im Vakuum sollte mit der für diesen Zweck nicht idealen Apparatur eine so klare Trennung der einzelnen Verbindungen wie im Trägergasstrom nicht zu erreichen sein.

10. Experimente

R. KIRCHNER (26) stellte bei Experimenten am Massenseparator der GSI fest, daß bei Verwendung eines Fluoridtargets - sowohl bei festem UF_4 als auch bei UF_4 -LiF-Schmelzen - außer Edelgasen und Halogenen nur noch geringe Mengen Zirkonium in der Ionenquelle des Separators ankommen. Die benutzte Targetanordnung (Abbildung 7) bestand aus einem beheizbaren zylindrischen Targetbehälter aus Tantal und einem Transferrohr - ebenfalls aus Tantal - das den Targetbehälter mit der Ionenquelle verband. Durch Aufheizen des Targets sollten die flüchtigen Elemente und Verbindungen aus dem Target verdampfen und durch das Transferrohr in die Ionenquelle gebracht werden.

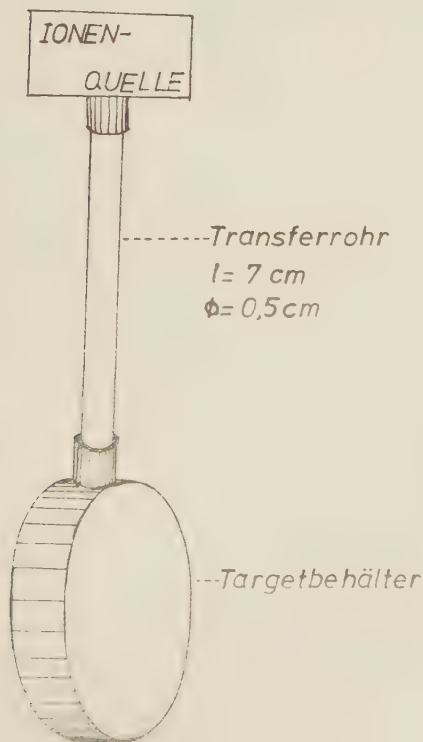
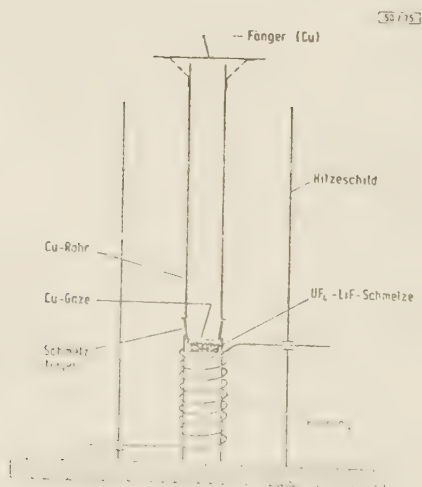


Abbildung 7:
Targetanordnung
am Massenseparator
der GSI

Zur Simulation der Verhältnisse am Massenseparator wurde eine Apparatur (Abbildung 8) verwendet, die aus einem durch Widerstandsheizung erhitzten Bornitridtiegel (Höhe 1 cm, Durchmesser 1 cm) und einem aufgesetzten Kupferrohr (Länge 10 cm, Durchmesser 1 cm) bestand.

Da schon bei der Herstellung der Schmelzen beobachtet werden konnte, daß - vermutlich durch adsorbierte Gase - ein Spritzen der Substanz beim Schmelzvorgang eintrat, wurde über die Schmelze ein Kupfergazeblättchen gelegt.

Abbildung 8: Apparatur zur Verflüchtigung von Spaltprodukten aus UF_4 -LiF-Schmelzen im Vakuum



Im Kupferrohr der Apparatur (Abbildung 8) bildete sich ein Temperaturgradient aus, der es ermöglichen sollte, in begrenztem Umfang gleichzeitig Aussagen über das thermochromatografische Verhalten der Spaltprodukte zu machen.

Dazu wurde das Rohr in 10 Teile zu je einem Zentimeter Länge aufgeteilt. Als Temperatur eines Rohrteils wurde die Temperatur in dessen Mitte angenommen. Tabelle 5 zeigt die Teilstücktemperaturen, die der Abbildung 9 entnommen sind.

Abbildung 9 : Temperaturgradient im Kupferrohr der Apparatur bei Tiegeltemperaturen von 870 K und 1050 K

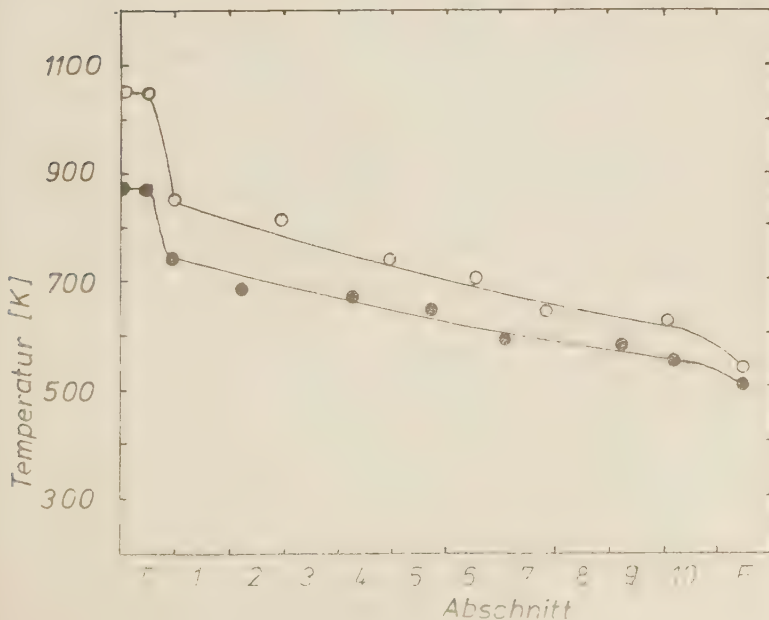


Tabelle 5 : Temperatur der einzelnen Rohrteile bei
Tiegeltemperaturen von 870 K und 1050 K

Rohrteil	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	F
T_{870} (K)	735	710	680	660	630	620	600	585	560	550	510
T_{1050} (K)	835	805	775	755	720	695	670	650	630	605	545

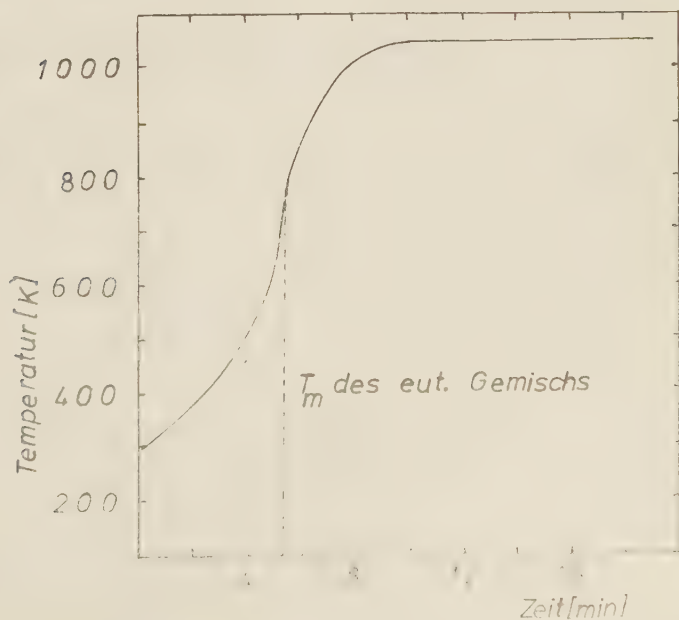
Zwar sollte bei einer gründlichen thermochromatografischen Untersuchung ein größeren Temperaturbereich betrachtet werden, doch ließen die apparativen Gegebenheiten keine größere Bauhöhe des Thermochromatografierohrs zu.

Bei einem größeren Temperaturgradienten würden zudem die Abscheidungsgebiete der einzelnen Elemente so eng zusammenrücken, daß eine Fraktionierung nur noch sehr schlecht zu erkennen wäre. Auch bei einem realisierten Temperaturunterschied von 500 K zwischen Tiegeltemperatur und der Temperatur des Fängers können Aussagen über das thermochromatografische Verhalten der einzelnen Verbindungen bzw. Elemente gemacht werden.

10.1 Durchführung der Experimente

200 mg der bestrahlten Schmelze wurden in einem Bor-nitridtiegel in die Verflüchtigungsapparatur eingebracht, das Kupferrohr und der Fänger befestigt und dann die Apparatur bis auf 0,013 Pa evakuiert. Dann erst wurde die Heizung eingeschaltet und 30 min erhitzt. In der jeweils angegebenen Versuchsdauer ist eine Aufheizzeit von 15 min eingeschlossen, die zum Erreichen einer über die weitere Dauer des Experimentes konstanten Temperatur nötig war. Der Temperaturverlauf konnte durch das angeschlossene Thermoelement verfolgt werden (Abbildung 10).

Abbildung 10: Temperaturverlauf in der Schmelze bei einer Maximaltemperatur von 1050 K



10.2 Abhängigkeit der Verflüchtigungsrate von der Zusammensetzung der Schmelze

Es kamen Proben der verschiedenen hergestellten Schmelzenzusammensetzungen zum Einsatz. Aufgrund der vorangegangenen theoretischen Überlegungen sollten sich keine gravierenden Unterschiede in den Verflüchtigungsraten zeigen, wenn nicht durch ein höheres Fluorangebot die Bildung flüchtiger Verbindungen stimuliert werden.

Die Ergebnisse der Experimente sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6 : Abhängigkeit der Verflüchtigungsrate von der Schmelzenzusammensetzung

p = 0,013 Pa						
T = 870 K						
t = 30 min						
Zusammensetzung der Schmelze	Verflüchtigungsrate (%)					
	Zr	Mo	Tc	U	S	Se
27 Mol% UF ₄	0	13	7	15	78	100
14,5 Mol% UF ₄	0	21	13	14	80	
7,6 Mol% UF ₄	0	0	7	0	0	

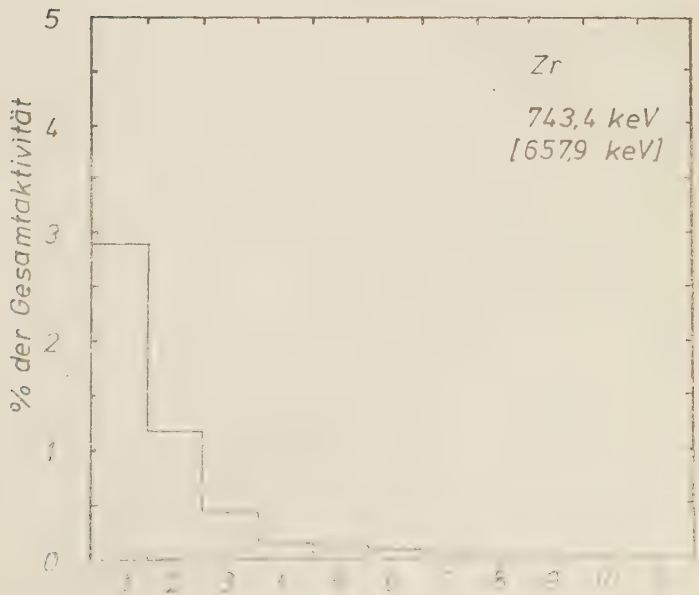
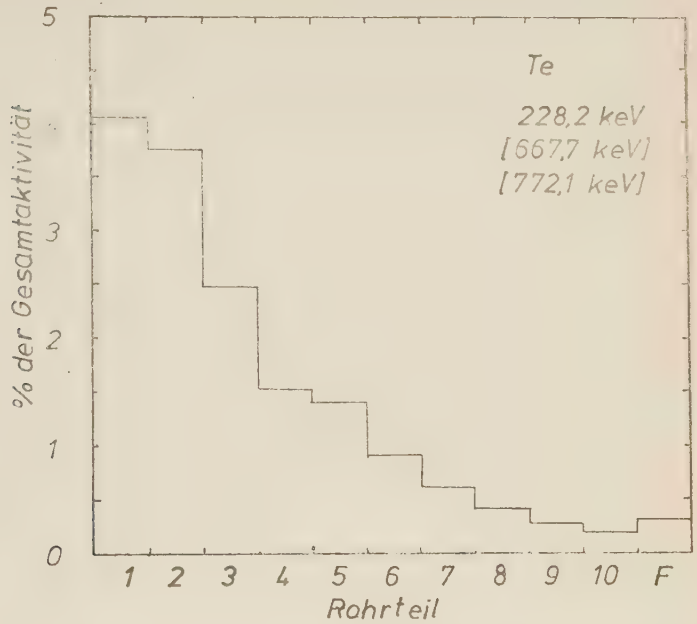
Diese Erwartungen werden weitgehend bestätigt. Von den aufgrund ihrer physikalischen Daten flüchtigen Verbindungen konnte lediglich Ruthenium nicht im verflüchtigten Anteil nachgewiesen werden. Dies gilt auch für alle weiteren Experimente. Eine eventuelle Verflüchtigung liegt somit unter der durch die Bestimmungsmethode vorgegebenen unteren Grenze.

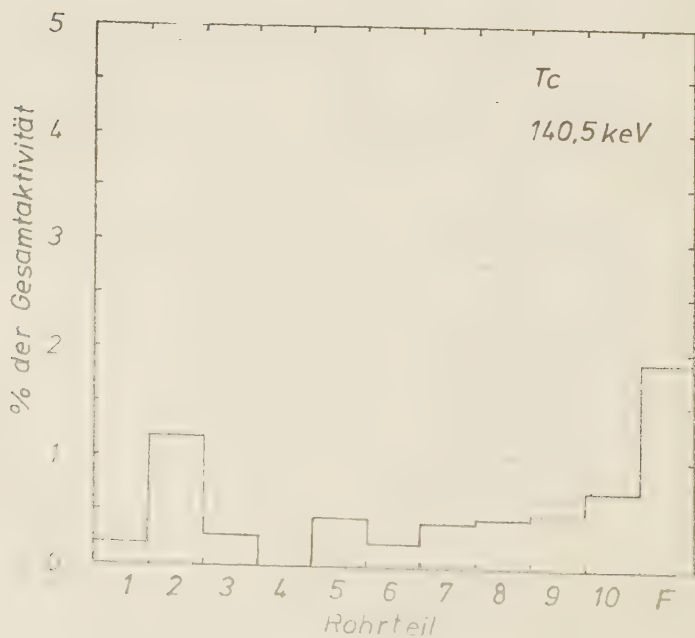
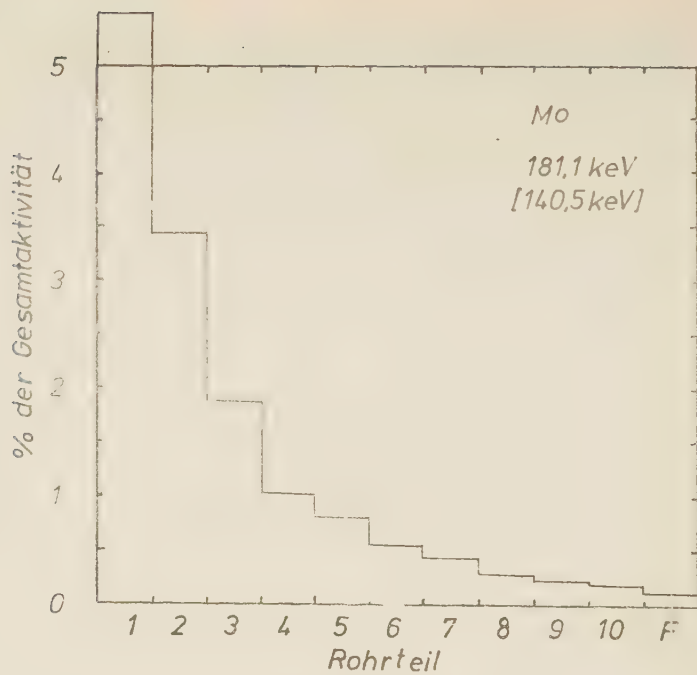
Auffallend ist allerdings das geringe Ausmaß der Verflüchtigungsraten für Tellur, Molybdän und Technetium, doch können hier Transporteffekte im Innern der Schmelze eine Erklärung liefern.

Tabelle 6 ist zu entnehmen, daß es keinen Trend gibt, der einen Einfluß des Fluorangebots in der Schmelze auf die Verflüchtigungsrate ausübt. Zudem finden sich erste Hinweise darauf, daß die schnelle Verflüchtigung anderer Elemente als Halogene oder Edelgase mit Schwierigkeiten verbunden ist.

In der Gasphase ist das Verhalten der verflüchtigten Atome und Moleküle unabhängig von der flüssigen Phase. Dies bestätigen auch die Messungen der Abschnitte des Chromatografierohrs. Es konnte bei allen Versuchen unabhängig von der Zusammensetzung der Schmelze die gleiche Form der Aktivitätsverteilung für ein Element festgestellt werden (Abbildung 11). Die Verteilungen wurden auf eine ursprüngliche Aktivität bezogen. Abbil-

Abbildung 11: Verteilung der Spaltprodukte im Kupferrohr der Apparatur ($p = 0,013 \text{ Pa}$, Tiegeltemperatur = 870 K , $t = 30 \text{ min}$)





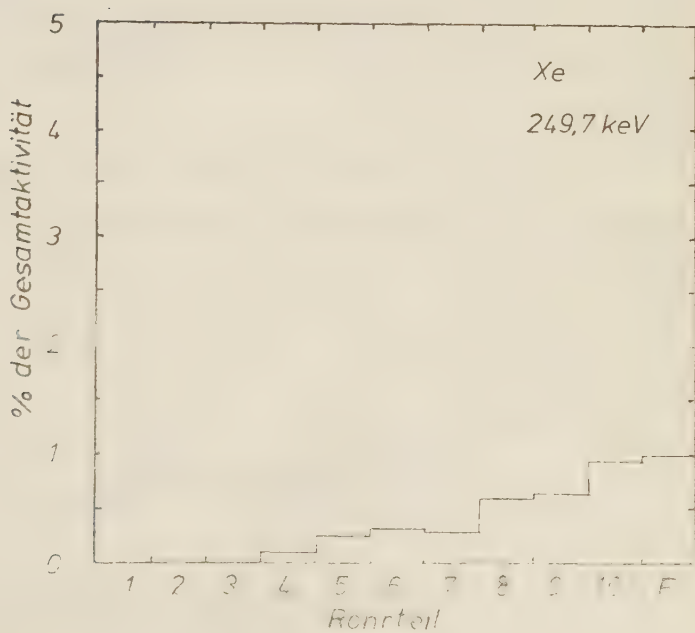
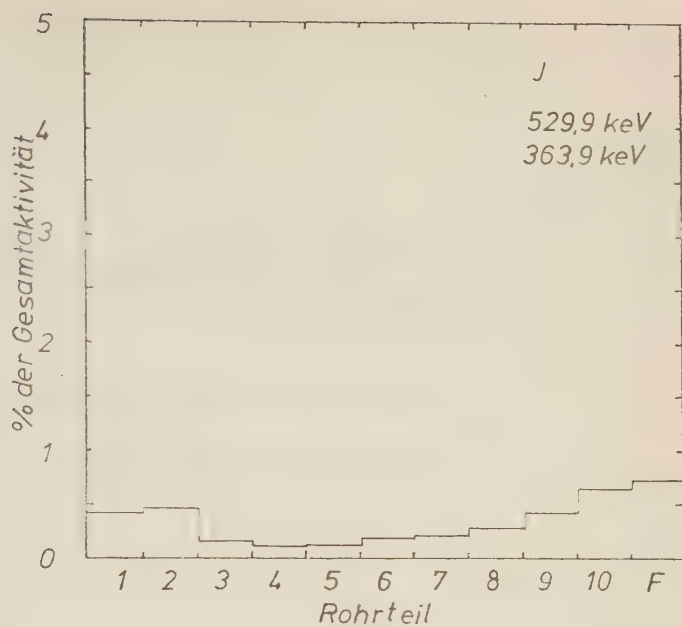
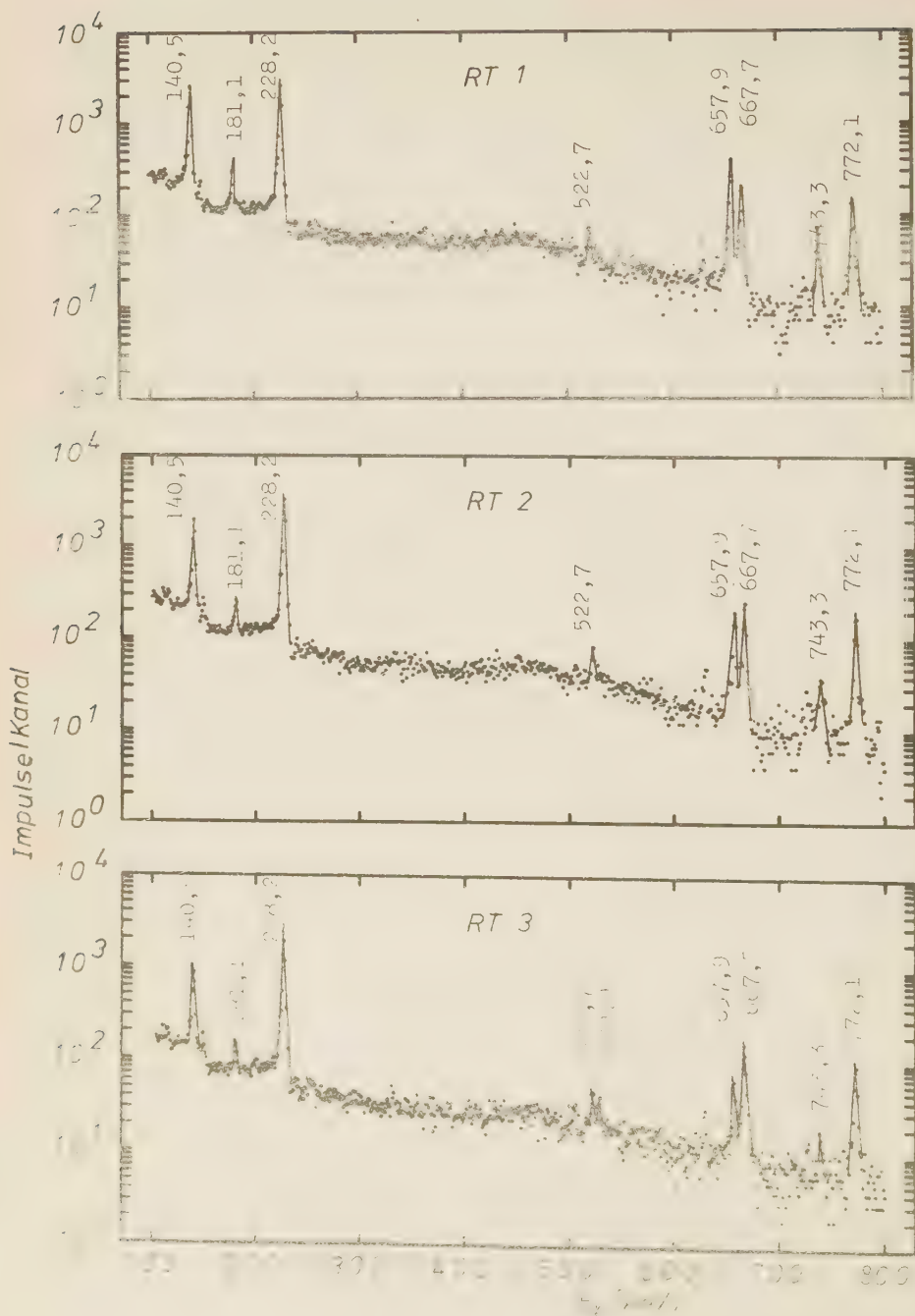
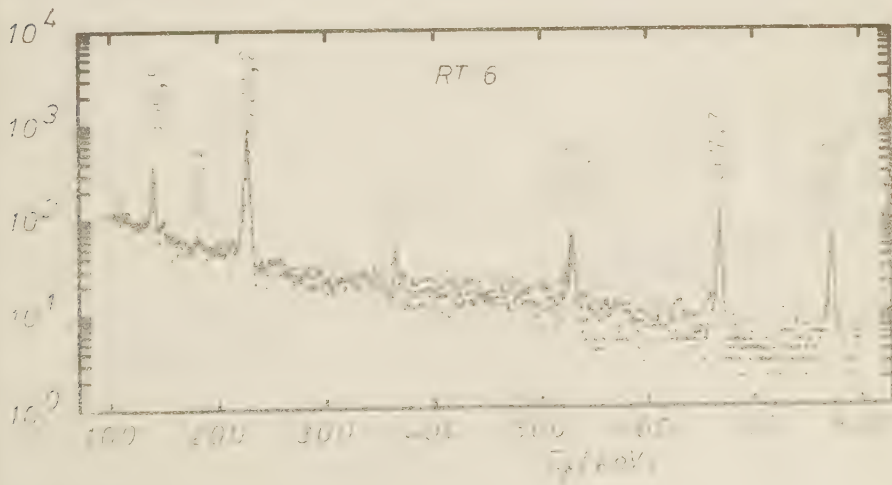
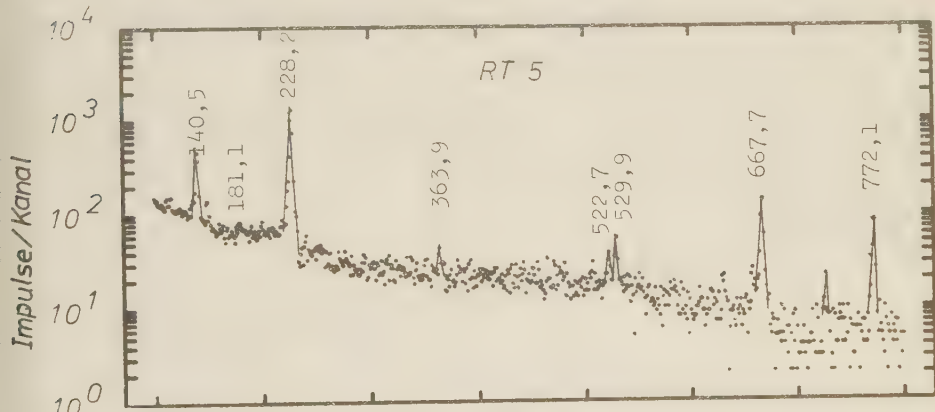
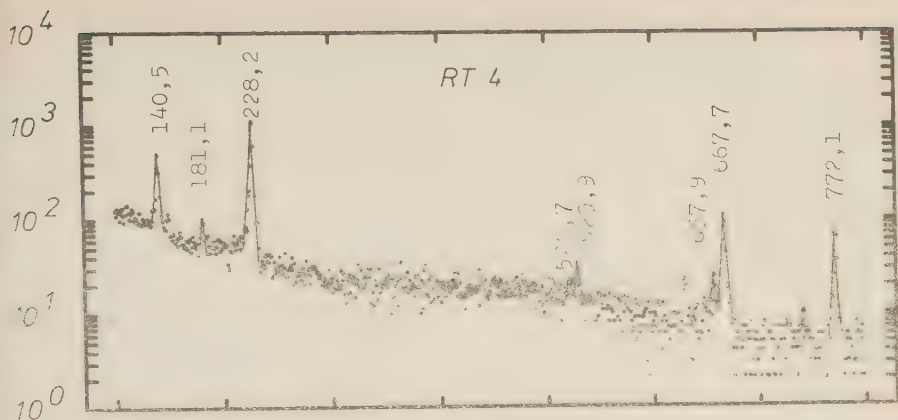
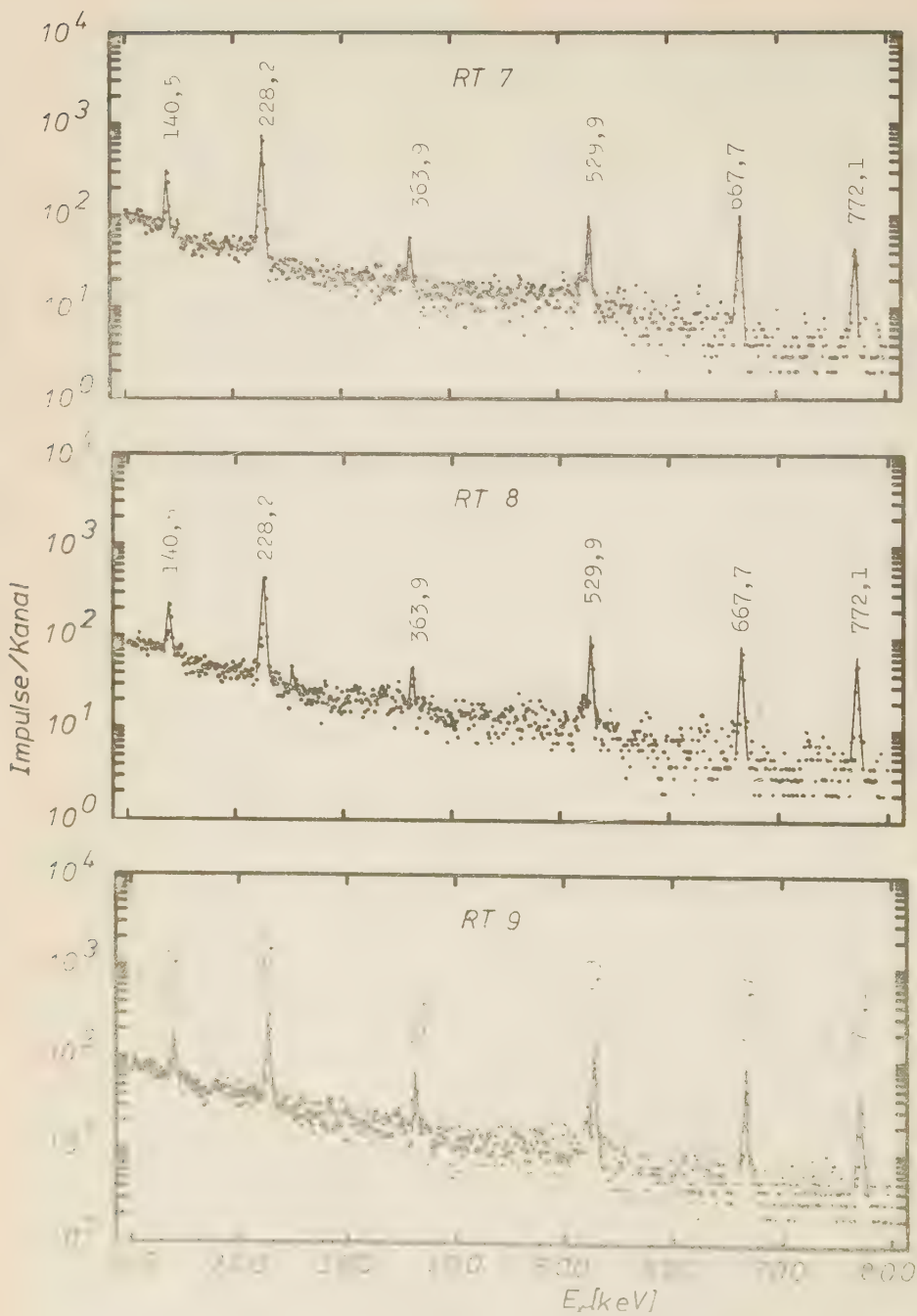
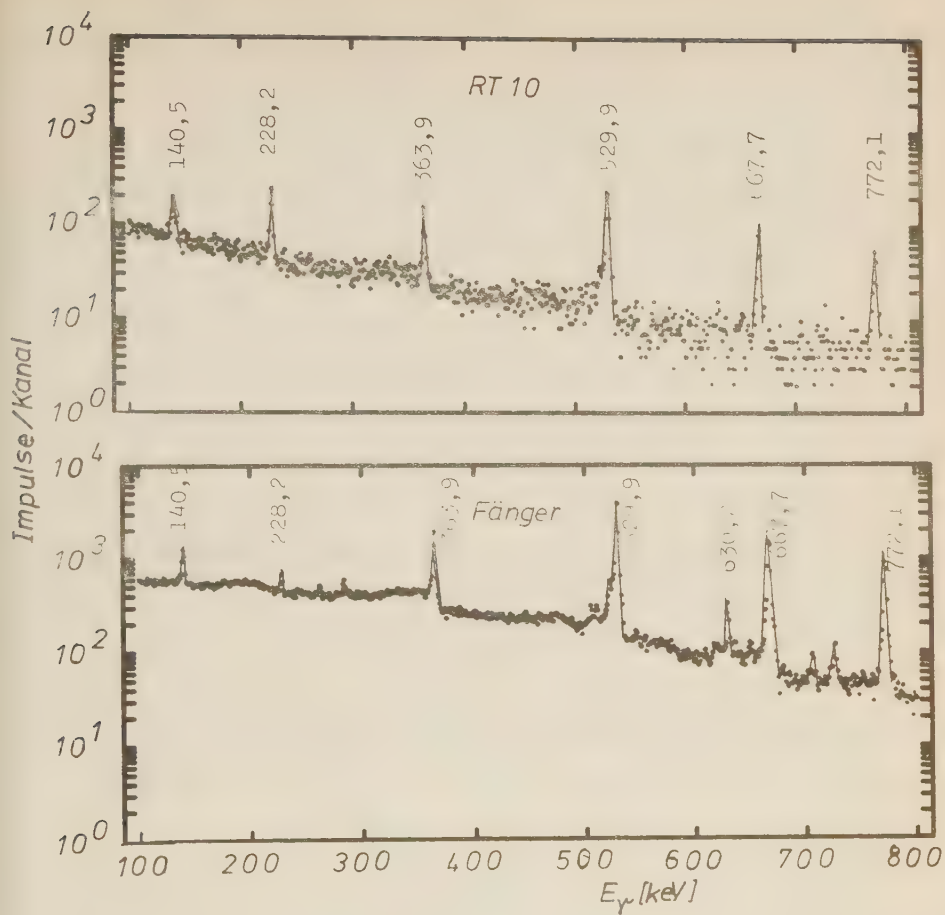


Abbildung 12: γ -Spektren einer Rohrteilserie









Die Aktivitätsverteilungen im thermochromatografischen Rohr zeigen prinzipiell zwei Gruppen von Elementen: Zunächst existieren Elemente, die ihr Aktivitätsmaximum in den ersten (heißen) Rohrteilen besitzen. Dies ist aufgrund der geringen Verflüchtigungsausbeute - es handelt sich um Molybdän, Tellur und Zirkonium - auch zu erwarten. Während jedoch Zirkonium nur auf den ersten Rohrteilen bis maximal 700 K nachgewiesen werden kann, sind die Tellur- und Molybdänverteilung über das gesamte Thermochromatografierrohr verschmiert.

Die zweite Gruppe der verflüchtigten Elemente besteht aus Technetium, Jod und Xenon. Hier bildet sich ein Aktivitätsmaximum an kälteren Teilen der Apparatur aus. Zudem konnte nur ein geringer Teil der Halogen- und Edelgasaktivität überhaupt nachgewiesen werden. Bei der Xenonaktivität handelt es sich nur um ^{135}Xe ; bei späteren Experimenten mit älteren Proben war keine ^{133}Xe -Aktivität entlang des Cu-Rohres zu finden. Dies läßt auf eine Nachbildung des ^{135}Xe aus ^{135}J schließen, das wegen seiner β -Linien bei Energien > 1 MeV selbst nicht nachgewiesen wurde. Zudem zeigt die Xenonverteilung im Kupferrohr im kälteren Teil die gleiche Form wie die Jodverteilung. Technetium sollte - legt man die vorausgegangenen Betrachtungen zugrunde - wegen seiner geringen Verflüchtigungsausbeute sich so verhalten wie Zirkonium, Molybdän oder Tellur, doch ist ein Aktivitätsmaximum auf dem

10.3 Einfluß der Temperatur auf die Verflüchtigung

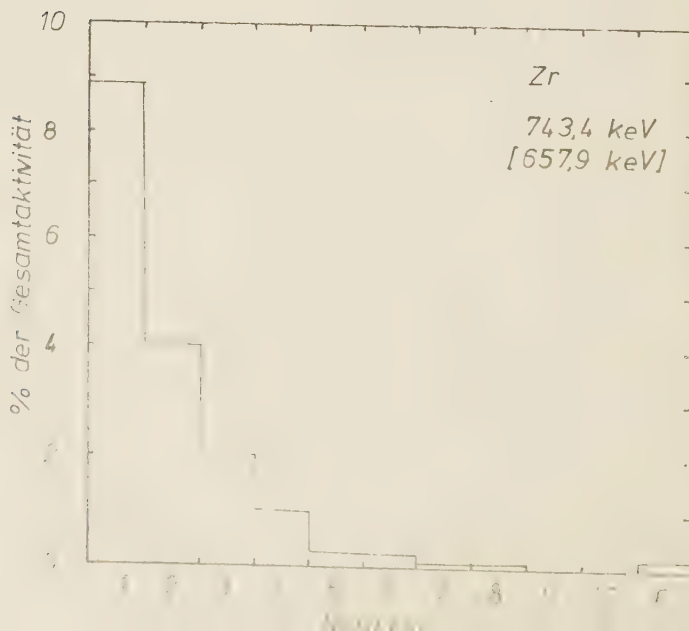
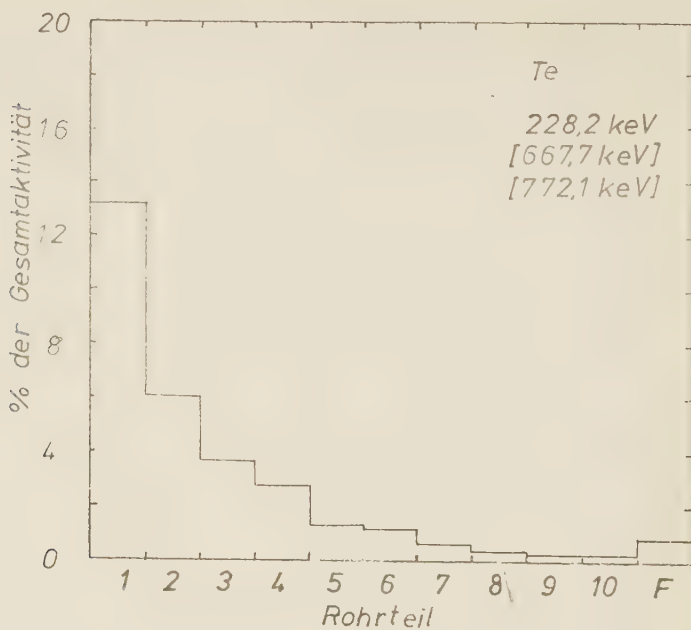
Der Einfluß der Temperatur konnte durch eine weitere Versuchsreihe mit dem eutektischem Gemisch (das auch bei allen folgenden Experimenten eingesetzt wurde) bei 1050 K festgestellt werden. Es werden aufgrund der höheren Dampfdrücke der flüchtigen Substanzen höhere Verflüchtigungsausbeuten bei sonst gleichen Bedingungen erwartet. Außerdem sollte sich gegenüber den vorhergegangenen Versuchen die Verteilung der Elemente im thermochromatografischen Rohr verändern, da die Temperatur der einzelnen Rohrteile wegen der höheren Heizleistung gegenüber den vorhergegangenen Experimenten leicht gestiegen war (etwa 100 - 30 K). Dies sollte sich vor allem in der heißen Region bemerkbar machen.

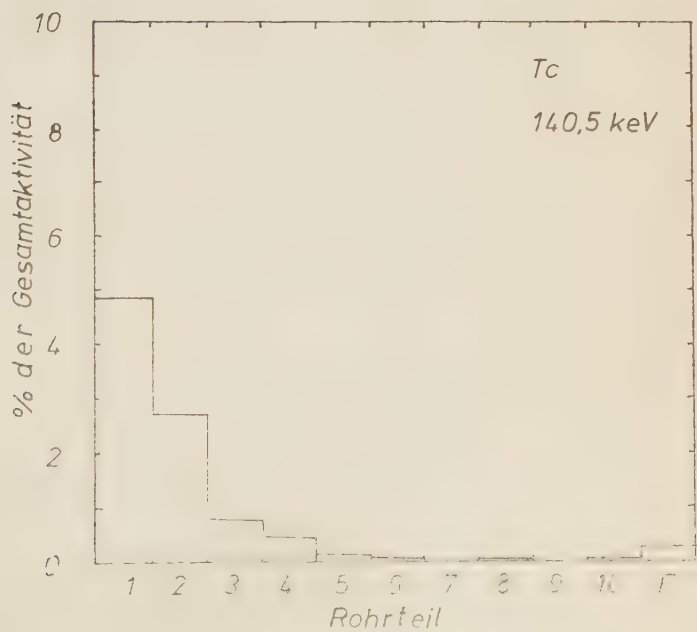
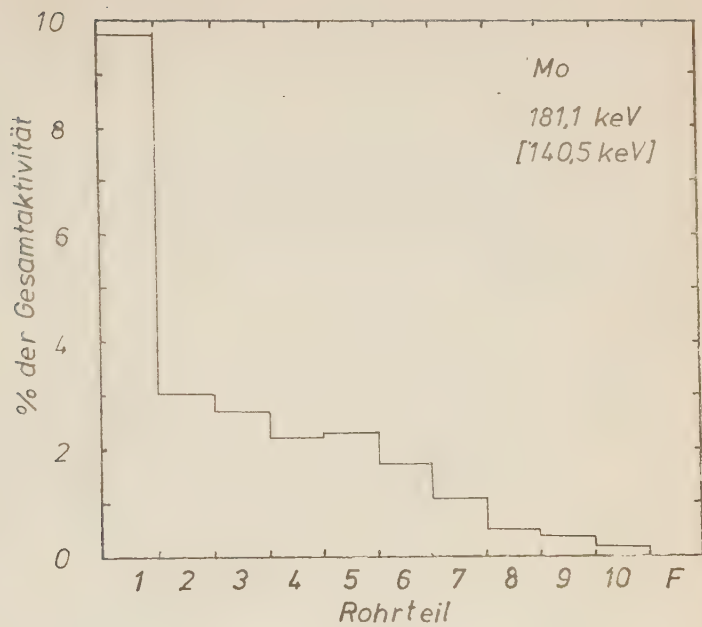
Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 und Abbildung 13 dargestellt.

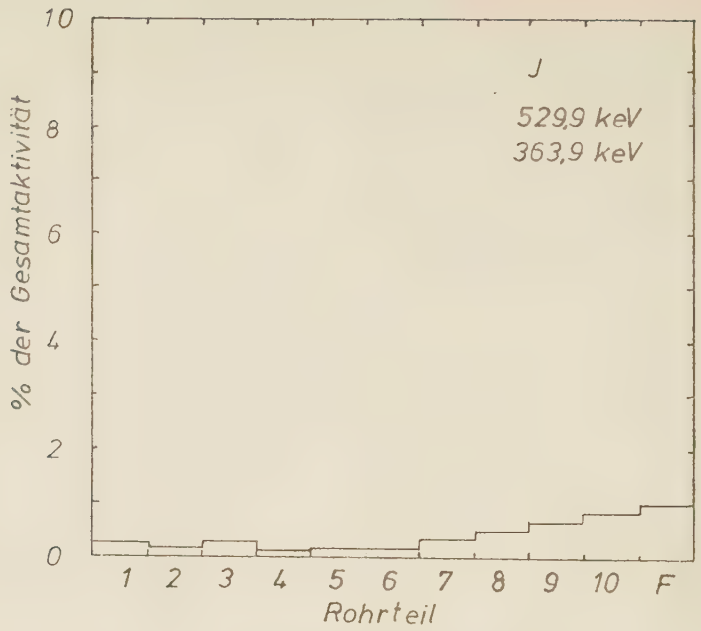
Tabelle 7: Verflüchtigungsraten von Spaltprodukten bei 870 K und 1050 K

p = 0,013 Pa						
t = 30 min						
Temperatur (K)	Verflüchtigungsausbeute (%)					
	Mo	Zr	J	Te	Tc	Xe
870	15	5	21	15	9	100
1050	24	17	29	34	22	100

Abbildung 13: Aktivitätsverteilung im Kupferrohr
($p = 0,013$ Pa, Tiegeltemperatur = 1050 K,
 $t = 30$ min)







Es ergibt sich prinzipiell das gleiche Bild wie bei den vorausgegangenen Versuchen niedrigerer Temperatur.

Die Temperaturerhöhung um 170 K ändert nichts an der Zusammensetzung der Gasphase. Es werden nur die schon bei 870 K flüchtigen Elemente, wenn auch mit anderen Ausbeuten, verflüchtigt.

Die erzielten Ergebnisse waren aber auch hier bei weitem nicht zufriedenstellend, doch verbat sich eine weitere Temperatursteigerung wegen des zunehmenden Dampfdrucks des Targetmaterials.

Auch die Thermo chromatografie ergibt keine prinzipiellen Veränderungen. Nach wie vor ist die Hauptaktivität für Zirkonium, Tellur und Molybdän in den ersten Rohrteilen nachzuweisen; die Verteilungen werden lediglich etwas breiter. Neben den Xenon- und Jodaktivitäten, die nur zu einem geringen Teil im Kupferrohr oder auf dem Fänger nachgewiesen werden konnten, trifft dies auch für den verflüchtigten Anteil der Technetiumaktivität zu.

10.4 Zeitabhängigkeit der Verflüchtigung

Als nächster Parameter war die Zeitabhängigkeit der Verflüchtigung zu überprüfen. Hierbei gibt es zwei Aspekte:

- a) die Veränderung der Verflüchtigungsausbeute
- b) das Transportverhalten der gasförmigen Spezies im thermochromatografischen Rohr.

Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse der Versuchsreihe.

Tabelle 8: Verflüchtigungsraten bei verschiedenen Zeiten

p = 0,013 Pa				
T = 1050 K				
t(h)	Verflüchtigungsausbeute (%)			
	Zr	Mo	Te	J
0,5	17	24	34	96
1	11	17	27	> 19
1,5	7,5	12	> 11	> 19

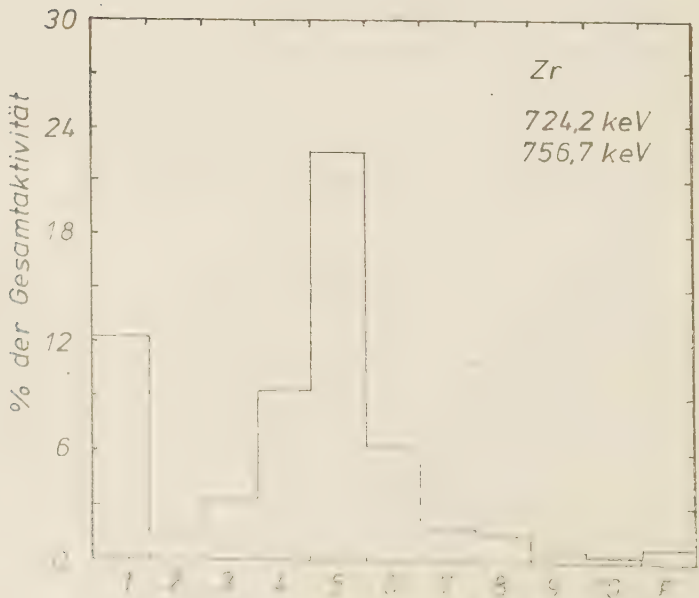
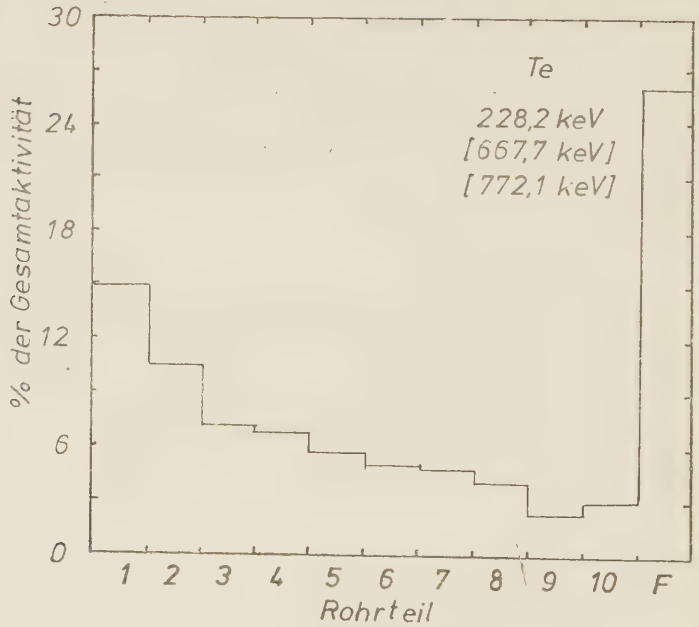
Eine Verdoppelung der Verflüchtigungszeit von einer halben Stunde auf eine Stunde führt lediglich bei Tellur zu einer deutlichen Steigerung der Verflüchtigungsausbeute. Bei Jod ist zwar auch eine Erhöhung des verflüchtigten Anteils festzustellen, der aber aufgrund der hohen Flüchtigkeit (96% bei 30 min) nicht so signifikant ausfallen kann wie im Falle Tellur.

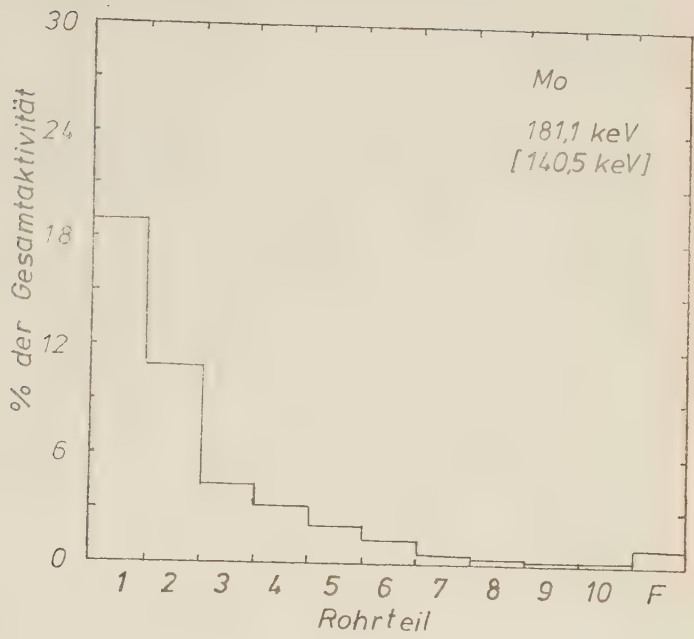
Für die Elemente Molybdän und Zirkonium kann sogar rechnerisch ein leichter Rückgang der Verflüchtigungsausbeute festgestellt werden, doch liegt der Unterschied in einem Bereich, in dem die experimentellen Fehler eine solche Deutung der Ergebnisse als physikalische Aussage nicht zuläßt.

Steigert man die Versuchsdauer bis zu extrem langen Zeiten (21 Stunden), so ist wieder für Molybdän eine nur geringe Ausbeutesteigerung festzustellen, während Tellur praktisch vollständig in die Gasphase übergetreten ist. Für Technetium läßt sich aufgrund der Aktivitätsverteilung im Thermochromatografierrohr aus den vorhergegangenen Versuchen ähnliches Verhalten erwarten.

Im Thermochromatografierrohr ist für Zirkonium ein Maximum in der Aktivitätsverteilung im fünften Rohrteil (810 K) festzustellen. Im Falle Molybdän tritt gegenüber den Versuchen mit kürzerer Verflüchtigungszeit keine Änderung der Verteilung ein, während die maximale Aktivität des Tellurs auf den fünften Rohrteil (810 K) zu liegen kommt.

Abbildung 14: Aktivitätsverteilung im Kupferrohr bei
Langzeitverflüchtigung ($p = 0,013 \text{ Pa}$,
 $T = 1050 \text{ K}$, $t = 21 \text{ h}$)





Es ist zu beachten, daß bei den bisher beschriebenen Versuchen die Aktivität, die zwar aus der Schmelze verflüchtigt werden konnte, sich aber oberhalb der Flüssigkeit an den Tiegelwänden abgeschieden hatte, nicht berücksichtigt werden konnte und durch die Messung des Tiegels zur Verfälschung der Verflüchtigungsausbeute führte.

Um diesen Fehler auszugleichen, wurde für die folgenden Experimente das Kupferrohr um einen Zentimeter verlängert und direkt auf die Kupfergaze aufgesetzt, die die Schmelze im Tiegel bedeckte. So konnte auch der Teil der Spaltprodukte, der nur eine kurze Strecke in der Gasphase zurückgelegt hatte, erfaßt werden.

Da die bereits durchgeführten Versuche ergeben hatten, daß die Verflüchtigungsgeschwindigkeit in den meisten Fällen klein ist, wurde die Versuchsdauer verlängert. Gleichzeitig wurde die für die Experimente eingesetzte Schmelzenmenge halbiert, da auch mit 100 mg Substanz noch genügend viel Spaltproduktaktivität erzeugt werden konnte. Dies wirkte sich auf die Schichtdicke der Schmelze aus und ließ so auf günstige Auswirkungen auf die Diffusions-

Unter diesen geänderten Bedingungen wurde die Zeitabhängigkeit der Verflüchtigung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Zeitabhängigkeit der Verflüchtigung

T = 1050 K				
p = 0,013 Pa				
Verflüchtigungszeit (h)	Verflüchtigungsausbeute (%)			
	Zr	Mo	Te	J
1	58	24	60	90
2	64	38	70	96
3	80	45	73	>99

Zu einer Aussage über die Auswirkungen der apparativen Veränderungen kommt man durch einen Vergleich der Ergebnisse von einstündigen Verflüchtigungen, die auch sonst unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden.

Es ist sowohl für Zirkonium als auch für Tellur eine deutliche Ausbeutesteigerung festzustellen. Dies läßt jedoch unter den gegebenen Umständen noch nicht die Schlußfolgerung zu, daß sich die Differenzmenge auf der Tiegelwand niedergeschlagen hat.

Aus den bisher erhaltenen Ergebnissen kann man halbquantitative Aussagen über die Geschwindigkeit der Verflüchtigung

tigung machen. Dazu wird analog zu einer Reaktion erster Ordnung eine Verflüchtigungshalbwertszeit definiert: Die Verflüchtigungshalbwertszeit ist die Zeit, in der die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Aktivität aus der Schmelze verflüchtigt werden kann. Sie kann ohne Schwierigkeiten aus Tabelle 9 abgeschätzt werden und liegt für die interessanten Elemente Zirkonium (etwa 1 h), Molybdän (etwa 3 h) und Tellur (weniger als 1 h) in einem Bereich, der für schnelle Trennungen wenig geeignet ist. Die abgeschätzten Werte stellen eine obere Grenze dar, da in der Versuchsdauer auch die Aufheizzeit enthalten ist, während der die Verflüchtigung zwar einsetzt, die Geschwindigkeit aber unzweifelhaft geringer ist als bei der erreichten Maximaltemperatur. Zudem sind Effekte durch den Phasenübergang nicht auszuschließen (11).

10.5 Einfluß der Oberfläche auf die Verflüchtigungsgeschwindigkeit

Einen Einfluß auf die Verflüchtigungsgeschwindigkeit kann auch die Oberflächengröße des Targets besitzen.

Die folgenden Experimente wurden deshalb so durchgeführt, daß unter Beibehaltung der äußeren Gegebenheiten eine größere Oberfläche zu erreichen war. Dazu wurde die Probe über einer Schicht granulierter Aktivkohle geschmolzen. Beim Schmelzvorgang floß die Salzschmelze in die Poren der Aktivkohle, wodurch eine erhebliche Vergrößerung der Oberfläche erreicht wurde. Die Aktivkohleschicht war so bemessen, daß nicht durch Adsorptionsvorgänge der Transport der in die Gasphase übergetretenen Moleküle behindert wurde und so die Verflüchtigungsausbeute verfälschte.

Bei den erreichten Temperaturen wäre es möglich, daß ein Teil der Schmelze mit dem Kohlenstoff unter Bildung von Urancarbid reagieren kann, die Schmelzen zeigten jedoch nach den Versuchen kein verändertes Aussehen gegenüber den vorausgegangenen Experimenten. Dies läßt den Schluß zu, daß eine Carbidbildung höchstens in minimalem Umfang auftritt.

Die Verflüchtigungsausbeuten dieser Experimente sind in Tabelle 10 dargestellt. Zum besseren Vergleich werden ihnen die Ergebnisse aus den vorhergegangenen Versuchen gegenübergestellt.

Es ist zu bemerken, daß lediglich die Tellur-Verflüchtigungsausbeute eine signifikante Abhängigkeit von der Oberflächengröße aufweist. Gleichzeitig ist ein leichter Rückgang der Jod-Verflüchtigung festzustellen, was vermutlich auf die starke Wechselwirkung der Jodatome mit der großen aktiven Oberfläche der Aktivkohle beruht. Die anderen untersuchten Elemente stimmen im Rahmen der experimentell zu erreichenden Fehlergrenzen überein.

Tabelle 10 : Vergleich der Verflüchtigungsausbeuten verschiedener Elemente bei unterschiedlichen Oberflächen aus UF_4 -LiF-Schmelzen

T = 1050 K								
p = 0,013 Pa								
Verflüchtigungs- zeit (h)	Verflüchtigter Anteil (%)							
	ohne Aktivkohle				mit Aktivkohle			
	Zr	Mo	Te	J	Zr	Mo	Te	J
1	58	24	60	90	56	23	80	82
2	64	38	70	96	60	5	32	86

Es kann festgestellt werden, daß bei einer Oberflächenvergrößerung zumindest die absolut verflüchtigte Menge Tellur vergrößert werden kann. Da aber gleichzeitig mit der Oberflächenvergrößerung eine Verminderung der Schichtdicke der Schmelze verbunden war, kann auch dies der Grund für die Ausbeutesteigerung sein.

10.6 Schichtdickenabhängigkeit der Verflüchtigung

Für den Verlauf der Verflüchtigung müssen zwei aufeinanderfolgende Vorgänge betrachtet werden, die beide geschwindigkeitsbestimmend werden können.

Zunächst müssen durch Diffusion die Moleküle flüchtiger Verbindungen an die Oberfläche der Schmelze diffundieren. Hier könnten Behinderungen für große Teilchen auftreten, während für kleine Ionen aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit eine Diffusionskontrolle der Verflüchtigung keine Rolle spielen sollte.

Der an die Diffusion anschließende Übergang in die Gasphase ist bestimmt durch die Ablösearbeit von der Schmelzenoberfläche.

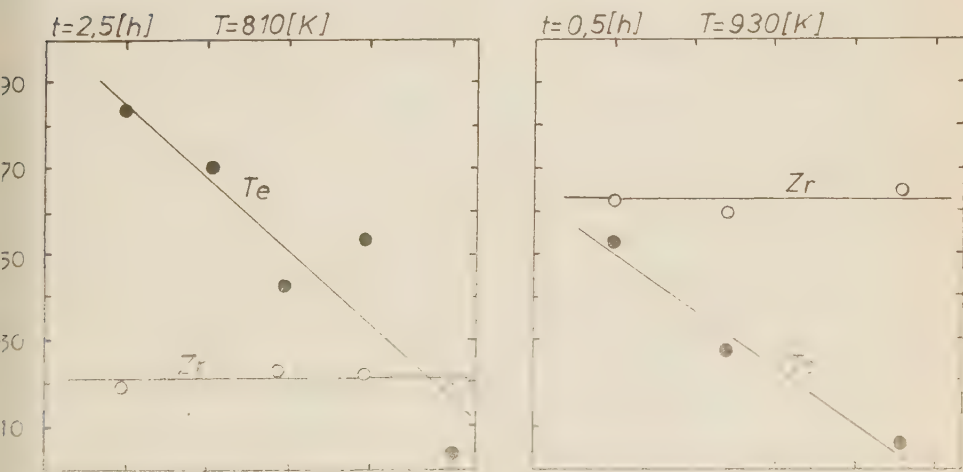
Aus den Thermochromatografieversuchen lassen sich schon erste Hinweise darauf finden, daß unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen kein einheitlicher Mechanismus vorliegt. Dies soll in den folgenden Experimenten für die Elemente Tellur und Zirkonium exemplarisch untersucht werden.

Für die Versuche wurden je 100 mg der Schmelze eine Stunde lang bei einer Reaktorleistung von 100 kW bestrahlt und im Verflüchtigungstiegel anschließend mit unterschiedlichen Mengen inaktiver Substanz überschichtet. Beim Verflüchtigen

flüssige Phase übertragen, denn es werden aufgrund der Wärmebewegungen Vermischungen auftreten, doch sollte auch im ungünstigsten Fall (einer statistischen Verteilung der Spaltprodukte über das gesamte Schmelzenvolumen kurz nach dem Schmelzvorgang) den Nachweis eines diffusionskontrollierten Mechanismus ermöglichen, da bei den langen Versuchszeiten die Diffusion zum Tragen kommt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 dargestellt.

Abbildung 15: Abhängigkeit der Verflüchtigung von der Schichtdicke der Schmelze ($p = 0,013 \text{ Pa}$)



Wie man an den beiden gezeigten Beispielen erkennen kann, ist kein einheitlicher Mechanismus für alle Spaltprodukte feststellbar. Während Zirkonium keine Abhängigkeit der Verflüchtigung von der Schichtdicke der Schmelze erkennen läßt, konnte für Tellur eindeutig eine Abnahme der Verflüchtigungsausbeute mit wachsender Masse der Schmelze festgestellt werden. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß im Falle Tellur die Diffusion langsam gegenüber der Ablösung der Moleküle von der Schmelzenoberfläche ist.

Das eröffnet eine neue Interpretationsmöglichkeit der Ergebnisse der Verflüchtigungshalbwertszeitbestimmung: Da in diesem Falle die gesamten Proben bestrahlt wurden, kann man eine isotrope Verteilung der Spaltprodukte, also auch der Telluratome annehmen. Bei Beginn der Verflüchtigung befinden sich daher an der Oberfläche und in den direkt darunter liegenden Schichten eine relativ hohe Tellurkonzentration, die aufgrund eines schnellen Übergang in die Gasphase eine hohe Verflüchtigungsausbeute bei kurzen Versuchszeiten ergibt. Nach Verarmung dieser Zone bestimmt die langsame Diffusion aus tiefer liegenden Schichten die Verflüchtigungsrate. Man erhält also das in Tabelle 9 gezeigte Bild für Tellur. Auch bestätigt sich hierdurch die Vermutung, die schon durch die Thermochromatografie aufgeworfen wurde.

an Grund der Ergebnisse der Übergang

von der flüssigen in die Gasphase als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen werden.

10.7 Vergleich der Verflüchtigungsraten aus festem UF_4 und einer UF_4 -LiF-Schmelze

Kontrollversuche, die mit festem Uranfluorid durchgeführt wurden, ergaben (Tabelle 11'), daß Zirkonium aus der Salzschmelze wesentlich besser verflüchtigt werden konnte. Die anderen Elemente verhalten sich gleich.

Tabelle 11': Vergleich der Verflüchtigung aus festem UF_4 und einer UF_4 -LiF-Schmelze

$T = 1050 \text{ K}$ $t = 1 \text{ h}$ $p = 0,013 \text{ Pa}$				
	Verflüchtigungsausbeute (%)			
	Zr	Mo	Te	J
UF_4 (fest)	25	26	57	90
UF_4 -LiF (flüssig)	58	24	60	93

10.8 Verflüchtigungen ohne Thermo chromatografierohr

Durch das aufgesetzte Thermo chromatografierohr wird den gasförmigen Spaltprodukten nur ein kleiner Sektor zur Bewegung zur Verfügung gestellt. Die Wahrscheinlichkeit eines Wandstoßes ist daher bei einer als isotrop angenommenen Richtungsverteilung der Molekülbewegung entsprechend groß. Die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle liegt bei einem Druck von 0,013 Pa im Meterbereich, d.h. senkrecht emittierte Moleküle können direkt bis zum Fänger gelangen.

Moleküle, die in einem Winkel, der größer ist als ein bestimmter Grenzwinkel, emittiert werden, stoßen an die Wand des Kupferrohres und werden dort adsorbiert. Für das hier verwendete Rohr liegt dieser Grenzwinkel bei $5,2^\circ$, für den Tiegel ohne aufgesetztes Cu-Rohr je nach Emissionsort zwischen 45° und 60° .

Bei der Desorption von der Wand gibt es eine endliche Wahrscheinlichkeit, daß das Molekül wieder auf die Schmelzenoberfläche trifft und reabsorbiert wird. Je größer der Grenzwinkel ist, desto geringer wird die Wahrscheinlichkeit der Reabsorption. Aus diesem Grund wurde bei den weiteren Experimenten das Kupferrohr bis auf die Innenauskleidung des Tiegels entfernt.

Aufgrund dieser Überlegungen wurden die experimentellen Bedingungen geändert. Die nachfolgenden Versuche wurden mit 50 mg Substanz durchgeführt, um die Schichtdicke weiter zu verringern und so die Diffusionszeiten zu verkürzen. Das Kupferrohr wurde weggelassen. Weiter wurde der BN-Tiegel in einen durch Widerstandsheizung erhitzten Korundtiegel gestellt (Abbildung 16), um die Temperatur in der Schmelze und dem darüberbefindlichen Raum möglichst konstant zu halten und auf diese Weise die Reabsorption der Spaltprodukte in der Schmelze noch weiter zurückzudrängen.

Wegen der zu erwartenden Erhöhung der Verflüchtigungsausbeute wurden die Versuchszeiten verkürzt. Es wurden die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Verflüchtigung bestimmt (Abbildung 17).

Abbildung 16: Verflüchtigungsapparatur

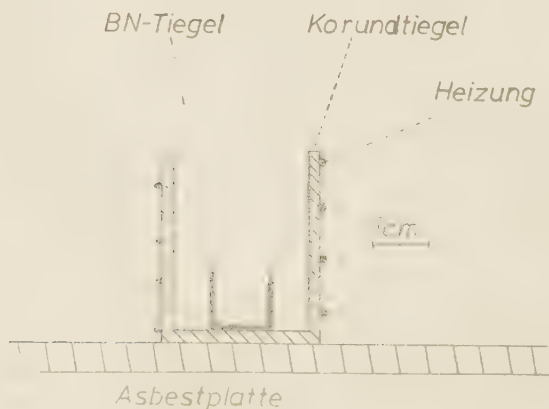
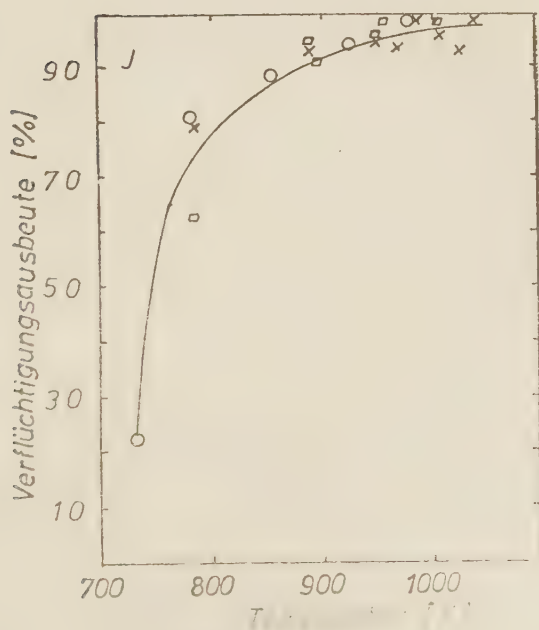
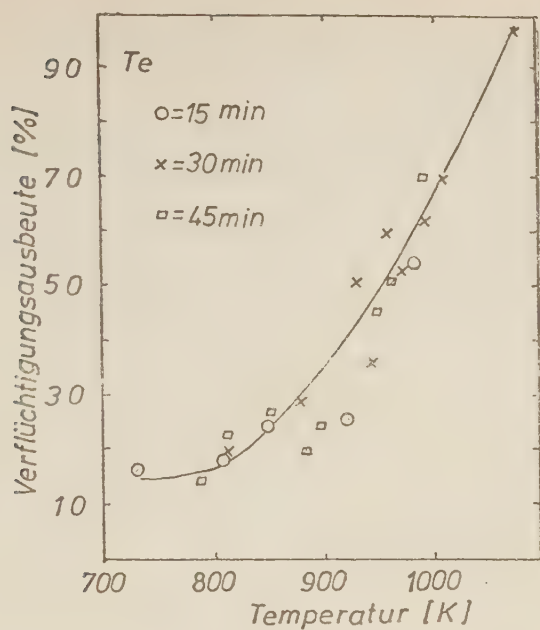
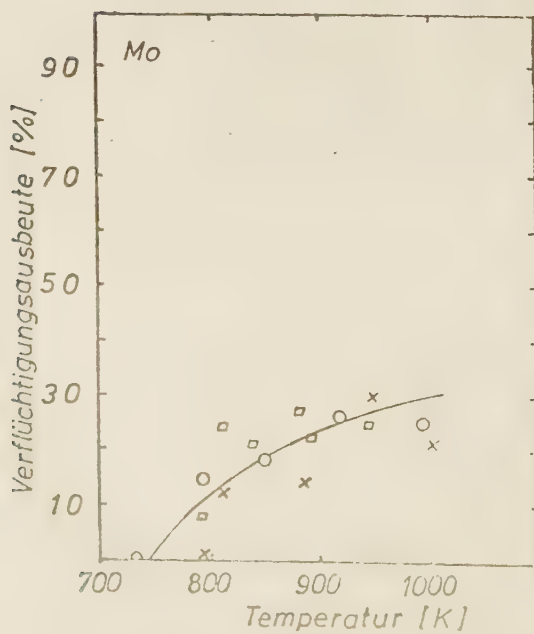
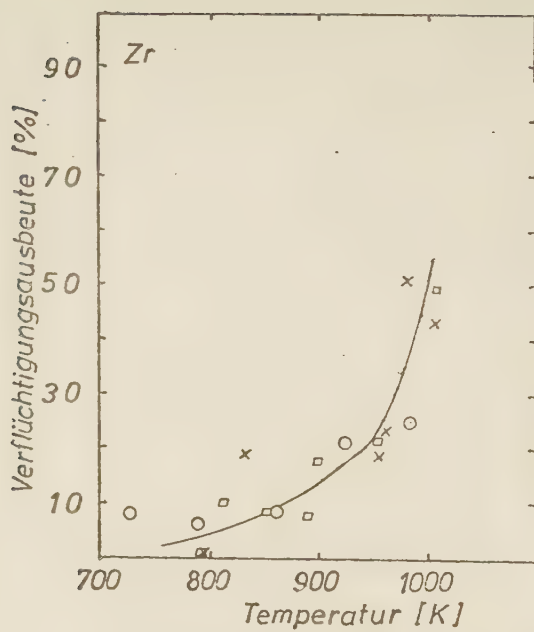


Abbildung 17: Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Verflüchtigungsausbeute





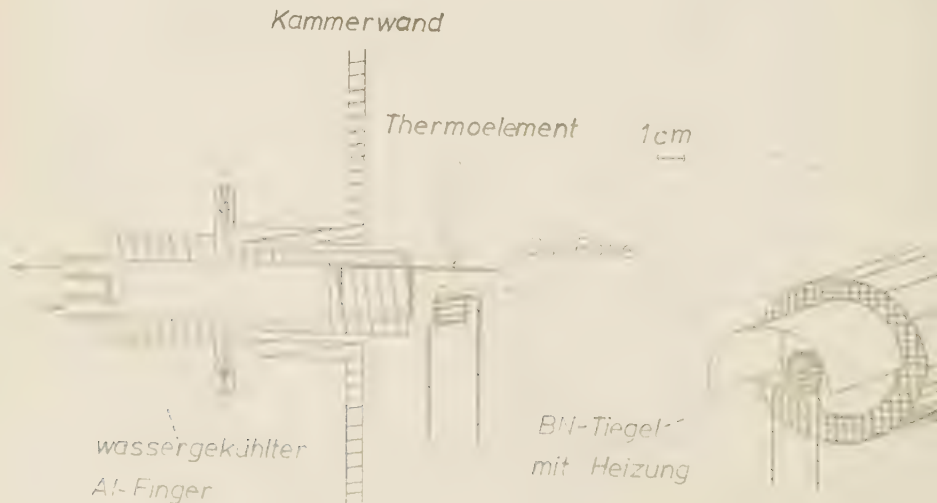
Wie man aus Abbildung 17 erkennen kann, hat sich schon während der Aufheizphase ein Gleichgewicht der Verflüchtigung eingestellt, d.h. es ist keine Zeitabhängigkeit im untersuchten Zeitintervall festzustellen. Die Temperaturabhängigkeit ist bei Tellur und Zirkonium stark ausgeprägt, man kann bei Temperaturen über 1000 K hohe Verflüchtigungsausbeuten erzielen, doch bei Jod (erwartungsgemäß hohe Verflüchtigung) und bei Molybdän ist nur ein geringer Temperatureinfluß festzustellen. In diesem Temperaturbereich steigt allerdings - wie eingangs bemerkt - der Partialdruck von UF_4 stark an, so daß eine Verflüchtigung des Targetmaterials durch weitere Temperatursteigerung nicht mehr zu vernachlässigen ist.

10.9. Kurzzeitexperimente

Da Verflüchtigungsausbeutesteigerungen durch Temperaturerhöhung nicht sinnvoll erscheinen, kann eine Geschwindigkeitssteigerung der Methode nur durch Änderung apparativer Parameter erfolgen, da auch eine weitere Druckabsenkung mit den experimentellen Gegebenheiten nicht möglich war.

Für die Kurzzeitexperimente wurde die Heizung durch direkte Umwicklung des Bornitridtiegels mit Tantaldraht optimiert und zusätzlich durch Anbringen eines wassergekühlten Fingers eine Verlagerung des Phasengleichgewichts angestrebt (Abbildung 18). Die Aufheizzeit betrug nach den apparativen Änderungen nur noch eine Minute.

Abbildung 18: Verflüchtigungsapparatur für Kurzzeitversuche



Da der gesamte Tiegel beheizt wird, ist nicht anzunehmen, daß große Fehler durch verflüchtigte Aktivität, die sich auf den Tiegelwänden niedergeschlagen hat, entstehen. Aus diesem Grund wurden die Schmelzen in aus Kupferfolie gefertigte Tiegeleinsätze eingebracht. Die Abkühlungszeit nach der Verflüchtigung konnte auf 10 min verkürzt werden, da kein Hitzeschild die Wärmeabstrahlung behinderte.

Eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit wurde erreicht, indem sowohl der Tiegeleinsatz als auch die Kupferfolie vor der Messung der γ -Spektren in der gleichen Menge konzentrierter Salpetersäure gelöst wurden. Die Verflüchtigungsrate konnte dann neben der Vergleichsmessung zu einer bestrahlten Standardprobe noch direkt bestimmt werden.

Selbst durch die Kühlung des Fängers konnte keine Temperaturkonstanz des Fängers bei unterschiedlichen Tiegeltemperaturen erreicht werden. Die Abhängigkeit der Fängertemperatur von der Tiegeltemperatur ist in Abbildung 19 dargestellt.

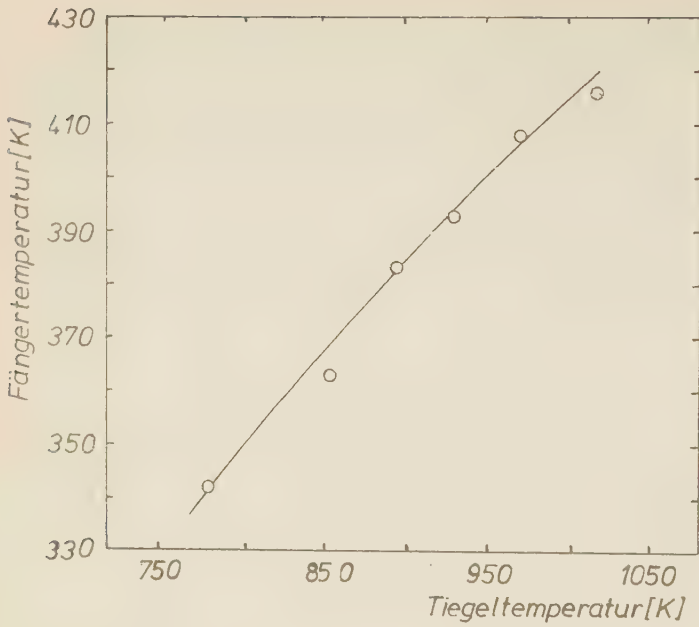


Abbildung 19: Abhängigkeit der Fingertemperatur von der Tiegeltemperatur

Durch die Verkürzung der Aufheizzeit war es möglich, die Gesamtversuchsdauer unter 15 Minuten zu drücken und so Aussagen bei kürzeren Verflüchtigungszeiten zu machen. Die Masse der Schmelze wurde bei 50 mg belassen.

Den Effekt der Fängerkühlung kann man durch einen Vergleich von Experimenten feststellen, bei denen der Fänger ungekühlt blieb mit Versuchen mit gekühltem Fänger (Tabelle 12).

Tabelle 12: Vergleich von Experimenten mit und ohne Fängerkühlung

p = 0,013 Pa t = 5 min T = 1015 K											
gefundene Aktivität (% der ursprünglichen Gesamtaktivität)											
Mo Tc Nb Zr Te											
g u g u g u g u g u											
Rest in der Schmelze	16	34	23	57	14	51	33	76	43	50	
Fänger	72	66	43	43	86	49	60	18	29	27	

Wie die Ergebnisse zeigen, tritt der erwartete Effekt ein. Durch die Kühlung des Fängers wird die Verflüchtigungsausbeute bei allen betrachteten Nukliden bis auf Tellur wesentlich gesteigert, bei Technetium, Molybdän und Zirkonium auf das 2 - 2,5fache, bei Niob sogar auf das 3,6fache. Der diffusionskontrollierte Verflüchtigungsmechanismus bewirkt, daß bei Tellur kein Einfluß der Fängerkühlung auf die Verflüchtigungsrate erfolgen kann.

Unerklärlich ist, daß gerade bei den Experimenten mit gekühltem Fänger nicht die gesamte Aktivität von Technetium und Molybdän nachgewiesen werden konnte, obwohl dies bei dem Experiment ohne Fängerkühlung der Fall war.

Bei den Elementen Zirkonium und Tellur wird auch nicht die gesamte Aktivität wiedergefunden, doch kann man hier keinen Einfluß der Fängerkühlung feststellen. Nur die Niobaktivität ist bei 1015 K sowohl auf einem ungekühlten wie auch auf einem gekühlten Fänger vollständig wiederzufinden.

Hier stellt sich die Frage nach der Temperatur, bei der auf dem Fänger noch die gesamte verflüchtigte Aktivität nachgewiesen werden kann. Dazu wurden bei Versuchen zur

nachgewiesen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt. Das Ergebnis ist in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Nachgewiesene Aktivität flüchtiger Fluoride in Abhängigkeit von der Temperatur (% der Gesamtaktivität)

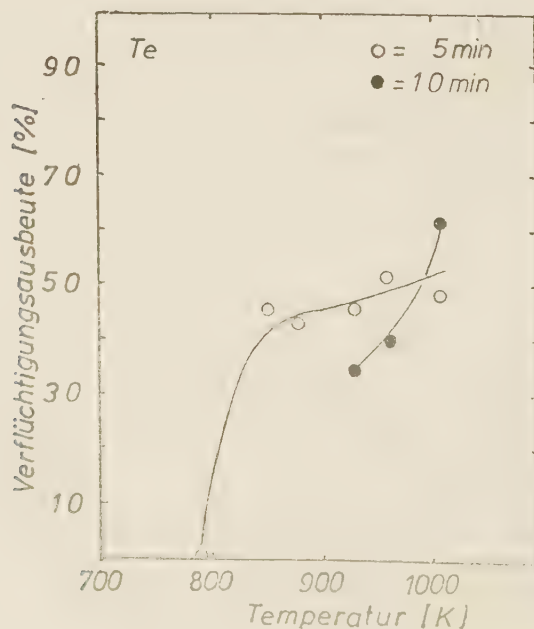
t = 5 min					
p = 0,01 mm Hg					
Tiegeltemperatur (K)	850	890	930	970	1015
Mo	157	185	95	77	82
Tc	99	124	112	63	66
Nb	100	103	106	107	106
Zr	93	91	89	91	93
Te	74	70	76	70	78
Fängertemperatur (K)	365	385	395	410	420

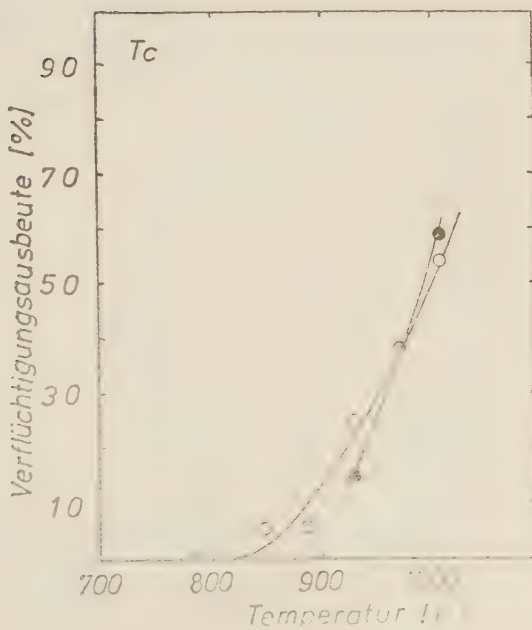
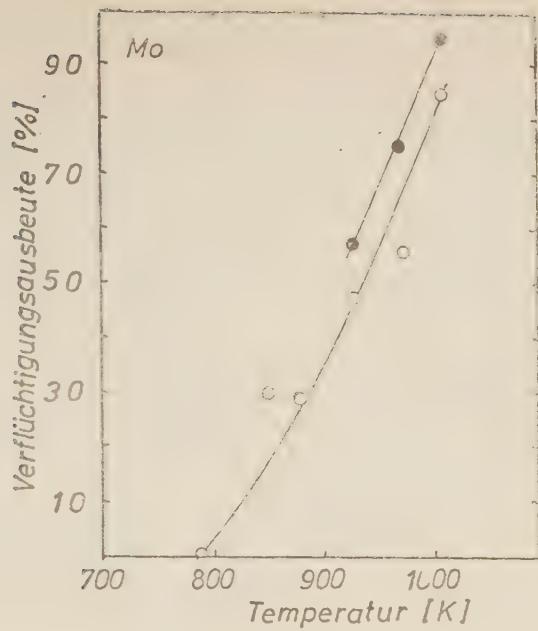
Auffallend ist, daß im gesamten untersuchten Temperaturbereich eine konstante Fehlrate bei Zirkonium und Tellur festzustellen ist. Sie beträgt im Mittel bei Zirkonium 8,5%, bei Tellur 26,5%. Niob kann selbst bei den höchsten erreichten Temperaturen zu 100% wiedergefunden werden, während Technetium und Molybdän nur bis zu einer Fänger-

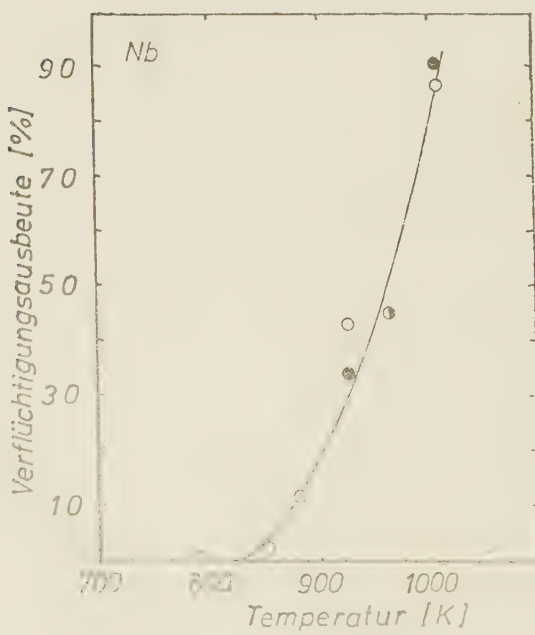
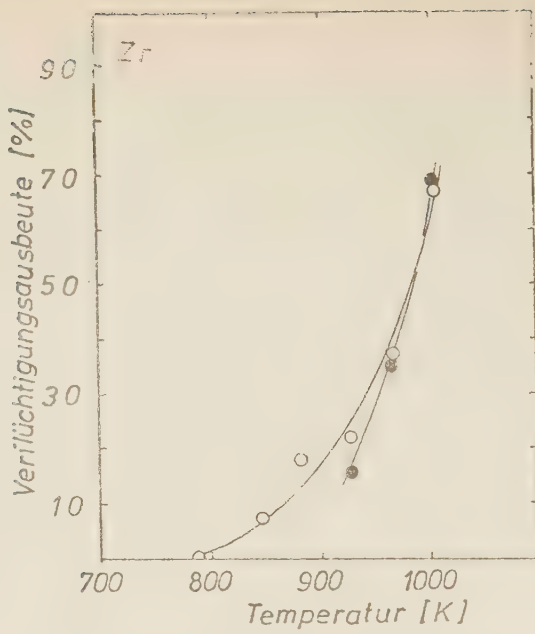
temperatur von 395 K vollständig nachweisbar sind. Zwischen 395 K und 410 K beginnt eine Verdampfung vom Pänger, die aus dem Gleichgewicht herausführt. Dies kann natürlich zu Sekundäreffekten führen, die sich auf die absolute Verflüchtigungsausbeute auswirken können.

In Abbildung 20 ist die Abhängigkeit der Verflüchtigungsausbeute von der Temperatur gezeigt. Es ist wieder festzustellen, daß eine Verdoppelung der Experimentierzeit keine signifikanten Effekte auslöst, die Verflüchtigungsausbeute ist sogar in den meisten Fällen nach den 10-Minutenversuchen geringer als nach 5 Minuten.

Abbildung 20: Temperaturabhängigkeit der Verflüchtigung bei Kurzzeitversuchen



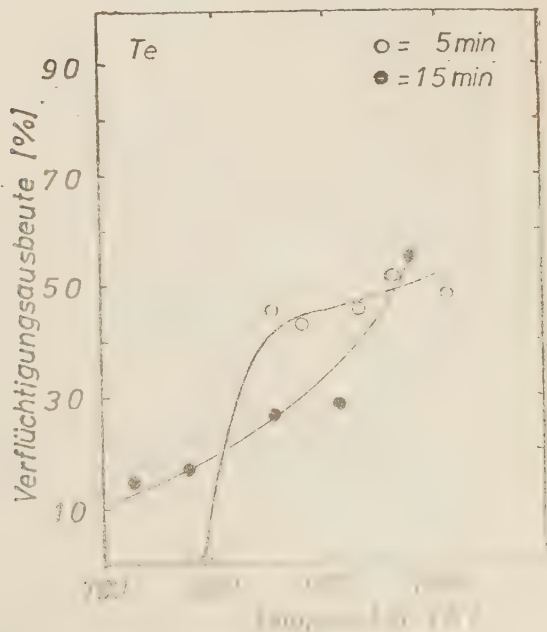


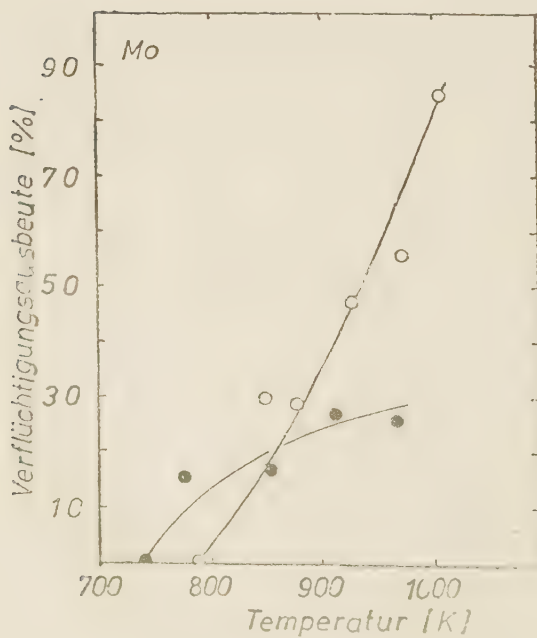
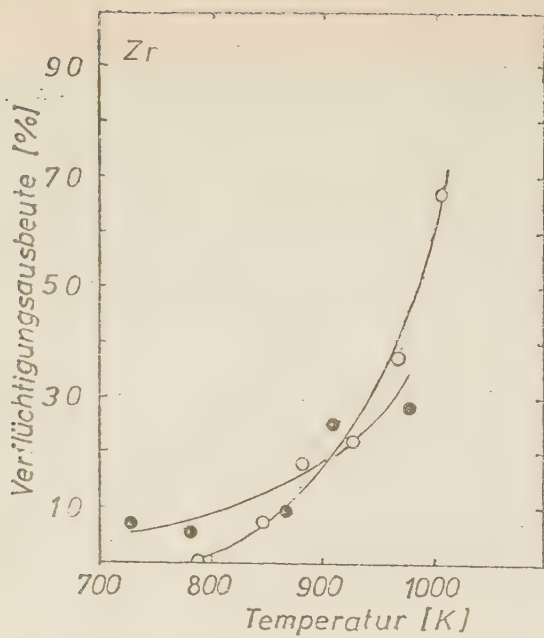


Vergleicht man die Ergebnisse mit denen vorhergegangener Experimente, so ist ein wesentlicher Fortschritt festzustellen (Abbildung 21). Bei Tellur erreicht man Verflüchtigungsausbeuten um 50% schon bei etwa 850 K gegenüber 980 K, allerdings ist die Temperaturabhängigkeit der Verflüchtigung insgesamt wenig ausgeprägt.

Deutlicher wird der Unterschied bei Molybdän, wo bei Temperaturen über 850 K innerhalb der kürzeren Versuchsdauern deutlich höhere Verflüchtigungsausbeuten erreicht werden konnten. Zirkonium weist im untersuchten Bereich nur wenig unterschiedliche Ergebnisse auf.

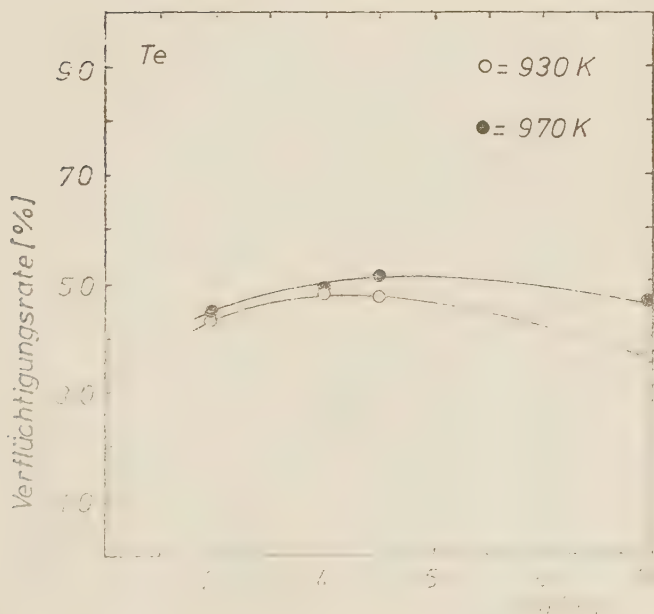
Abbildung 21: Vergleich der Verflüchtigung mit verschiedenen Apparaturen: 15 min ohne Fänger, 5 min mit gekühltem Fänger

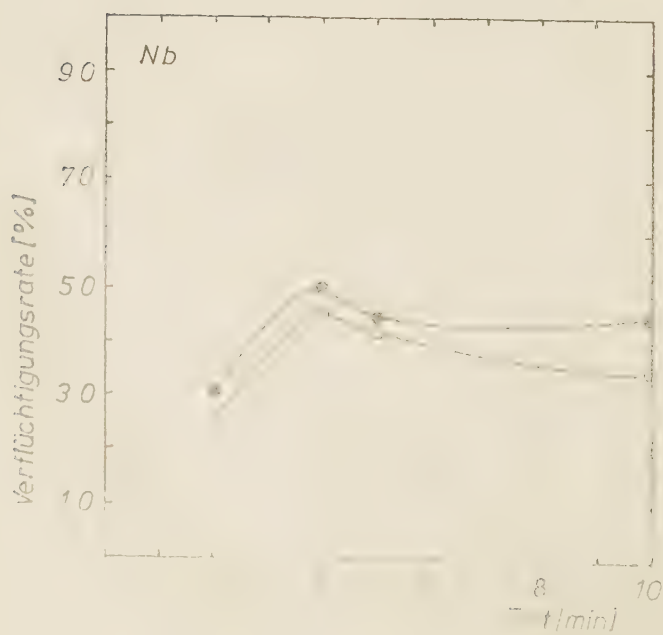
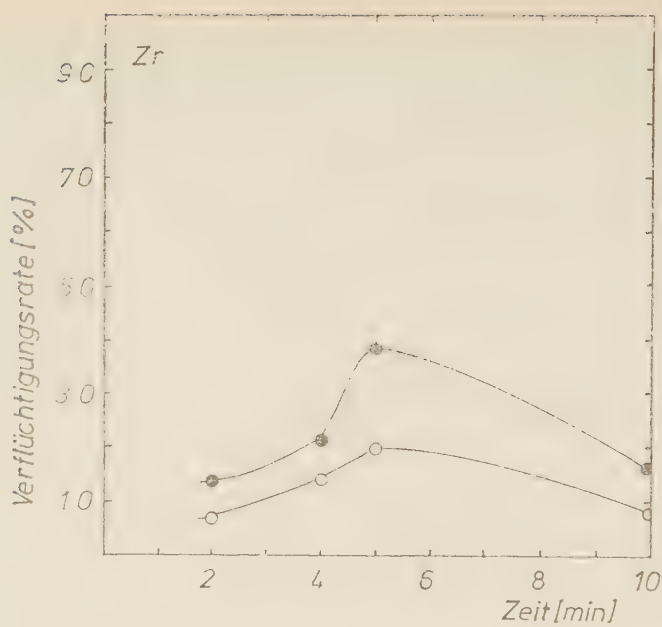


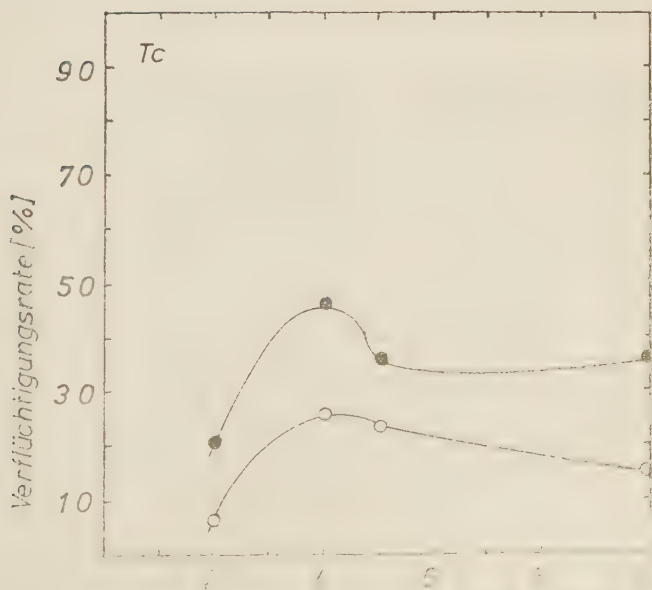
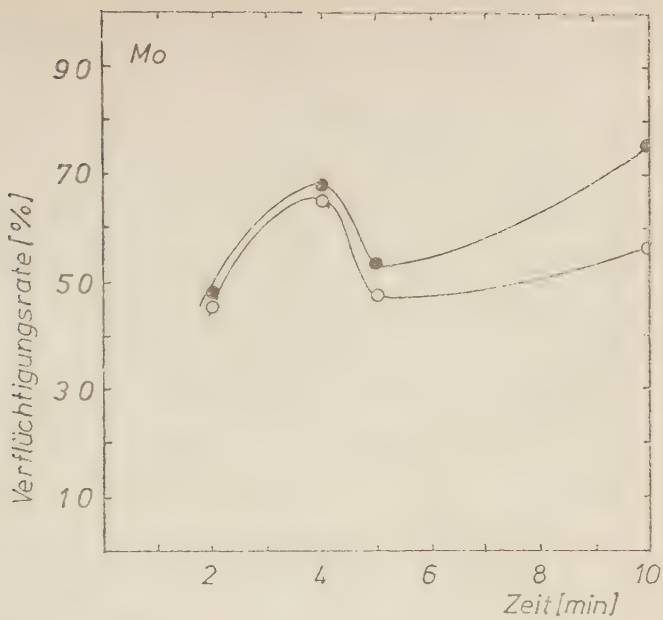


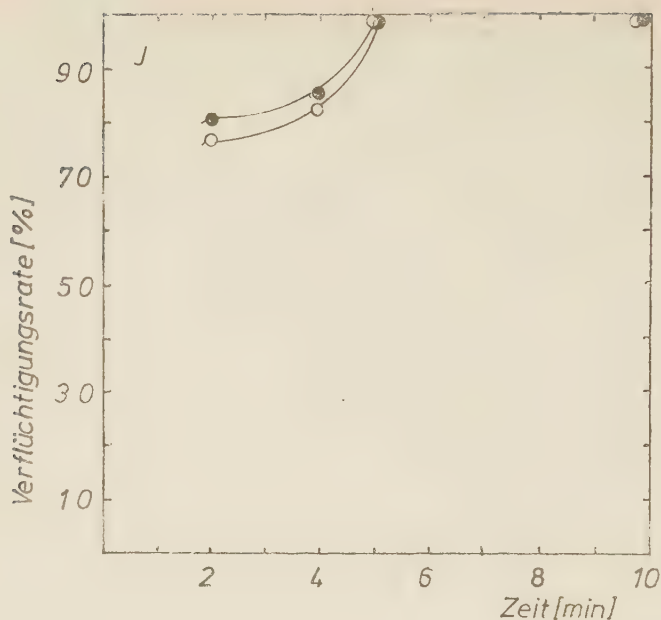
Die Beobachtung, daß sich auch schon nach 5 Minuten ein Gleichgewicht zwischen flüssiger und Gasphase einstellt, führte zu Untersuchungen der Zeitabhängigkeit der Verflüchtigung bei noch kürzeren Zeiten. Die Resultate sind in Abbildung 22 dargestellt.

Abbildung 22: Zeitabhängigkeit der Verflüchtigung bei Kurzzeitversuchen









Es ist deutlich zu sehen, daß sich die maximalen Ausbeuten zwischen zwei und vier Minuten für alle Elemente einstellen. Zum zweiten kann schon eine Steigerung um 40 K bei Zirkonium und Technetium eine wesentliche Steigerung der Verflüchtigungsausbeute hervorrufen. Diese beiden Elemente verhalten sich exakt nach den Vorhersagen für einen durch die Ablösearbeit von der Oberfläche kontrollierten Mechanismus. Durch die Temperaturerhöhung nimmt auch der Energieinhalt der Schmelze zu und damit die benötigte Verdampfungsenthalpie ab. Auch Tellur zeigt das erwartete Verhalten. Das Gleichgewicht ist nach zwei Minuten praktisch schon eingestellt und auch Unterschiede bei den einzelnen Versuchstemperaturen sind nicht fest-

11. Interpretation der Ergebnisse und Zusammenfassung

Im Laufe der Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei der Verflüchtigung von Spaltprodukten aus Uranfluorid-Lithiumfluoridschmelzen auch im Vakuum eine gewisse Selektivität erreicht werden kann. Eine Reihe von Elementen wird vollständig in der Schmelzenmatrix zurückgehalten, während Xenon, Jod, Tellur, Technetium, Molybdän, Zirkonium und Niob mit zum Teil großen Verflüchtigungsausbeuten in die Gasphase überführt werden können.

Es konnte gezeigt werden, daß das Fluorangebot in der Schmelze keinen Einfluß auf die Verflüchtigungsausbeute hat, daß also nicht durch ein größeres Angebot von Fluoridionen in der Schmelze die Bildung hochkoordinierter und damit in der Regel leichter flüchtiger Verbindungen stimuliert werden können.

Die Verflüchtigungsausbeute hängt unter anderem auch von den apparativen Gegebenheiten ab. So muß gewährleistet sein, daß die Rückabsorption der in die Gasphase übergetretenen Spaltprodukte minimalisiert wird. Dies kann sowohl durch einen großen Austrittsgrenzwinkel, der die Wahrscheinlichkeit eines Auftreffens der Moleküle in der Gasphase auf die Flüssigkeitsoberfläche mit Reabsorption verringert, als auch durch die Verwendung eines gekühlten Fängers, der die verflüchtigten Moleküle adsorbiert und festhält, verwirklicht werden.

Bei der Verwendung eines Fängers war aber nicht zu vermeiden, daß sich trotz Kühlung seine Temperatur durch die Tiegelheizung erhöhte. So konnten Rückverdampfungen der adsorbierten Substanzen nicht verhindert werden. Dies zeigt sich deutlich bei den Kurzzeitversuchen, die eine Gleichgewichtseinstellung der Verflüchtigung nach etwa fünf Minuten aufweisen. Die Form der Ausbeute-Zeit-Kurven beweist die Erhöhung der Rückverdampfung mit steigender Fängertemperatur, die nach etwa vier bis fünf Minuten ihr Maximum erreicht hat. Es zeigt sich aber, daß bei 970 K nur bei Zirkonium sich das Gleichgewicht nach fünf Minuten noch nicht eingestellt hat. Molybdän zeigt sogar schon bei 930 K nach dem Absinken der Verflüchtigungsausbeute bei fünf Minuten einen Wiederanstieg mit längerer Zeit. Dieses Verhalten zeichnet sich auch für die anderen flüchtigen Verbindungen bei weiterer Temperaturerhöhung ab.

Weiter konnte gezeigt werden, daß für die Verflüchtigung aus UF_4 -LiF-Schmelzen kein einheitlicher Mechanismus für alle flüchtigen Substanzen angenommen werden kann. Beide denkbaren Mechanismen konnten bewiesen werden. Bedingt durch die Ionengröße sind ein Teil der Elemente in der Diffusion im Innern der Schmelze behindert, so daß trotz niedrigem Siede- bzw. Sublimationspunkt geringe Verflüchtigungsraten resultieren. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist also die Diffusion im Innern der Schmelze.

Zur Interpretation bietet sich aus der Vielzahl der Diffusionstheorien (27 - 30) diejenige von BOCKRIS und HOOPER (30) an, die bei Salzschnelzen mit experim-
tellen Daten im Gegensatz zu anderen Theorien gute Über-
einstimmung zeigt.

Bestimmend für den Diffusionskoeffizienten D und damit für die Diffusionsgeschwindigkeit ist neben dem Standard-
diffusionskoeffizienten D_0 und der Temperatur T die Akti-
vierungsenergie der Diffusion E (Gleichung 7).

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7)$$

Die Aktivierungsenergie der Diffusion läßt sich auftei-
len in deinen Anteil ΔH_h (die Enthalpie zur Bildung von
löchern mit thermischer Verteilung der Lochgrößen) und
einen kleineren Anteil ΔE_j , der Aktivierungsenergie des
Sprungs eines Ions in ein benachbartes Loch bei konstan-
tem Volumen. Es konnte gezeigt werden (31,32), daß

$$\Delta H_h = 3,74 RT_m \quad (8)$$

und damit unter Vernachlässigung von ΔE_j

$$E \simeq \Delta H_h = 3,74 RT_m \quad (9)$$

mit T_m dem Schmelzpunkt des Salzes.

Für die verwendeten UF_4 -LiF-Schmelzen erhält man so die in Tabelle 14 angegebenen Werte.

Tabelle 14: Berechnete Aktivierungsenergien der Diffusion für UF_4 -LiF-Schmelzen

Schmelzenzusammensetzung	Aktivierungsenergie
7,6 Mol% UF_4	32,4 kJ/Mol
14,3 Mol% UF_4	29,9 kJ/Mol
27,0 Mol% UF_4	23,7 kJ/Mol

diese Werte sind durchaus vergleichbar mit der Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion in einfachen Salzschmelzen (Tabelle 15).

Tabelle 15: Aktivierungsenergien der Selbstdiffusion für Alkalihalogenidschmelzen (31)

Salz	Aktivierungsenergie	
	Kation	Anion
NaCl	32,9 kJ/Mol	35,2 kJ/Mol
RbCl	33,6 kJ/Mol	32,1 kJ/Mol
CsCl	30,7 kJ/Mol	32,8 kJ/Mol
LiCl	16,9 kJ/Mol	18,5 kJ/Mol

Bei den durchgeführten Experimenten können diese Daten auch für die Diffusion der Spaltproduktionen verwendet werden, da diese nur in trägerfreien Mengen vorliegen und somit die Verteilung der Lochgrößen in den Schmelzen vom Matrixmaterial bestimmt wird, wobei die wahrscheinlichste Lochgröße in der Größenordnung der Schmelzenionen liegt. Somit können Behinderungen der Diffusion bei hochkoordinierten Ionen mit großen Durchmessern auftreten.

Diese Überlegungen ermöglichen Abschätzungen über die relative Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen. Tabelle 16 zeigt die wahrscheinlich in der Schmelze diffundierenden Teilchen, die je nach Stellung der Elemente im Periodensystem als einfache Kationen oder komplexe Anionen vorliegen.

Tabelle 16: Wahrscheinlich in der Schmelze vorliegende Ionen

Element	Ladung	Fluorid	Diffundierendes Ion
Sr	+2	SrF_2	Sr^{2+}
Zr	+4	ZrF_4	$(\text{ZrF}_6)^{2-}$
Nb	+5	NbF_5	$(\text{NbF}_6)^-$
Mo	+6	MoF_6	$(\text{MoF}_6)^{2-}$
Tc	+6	TcF_6	$(\text{TcF}_6)^{2-}$
Ru	+5	RuF_5	$(\text{RuF}_6)^-$
Te	+4	TeF_4	$(\text{TeF}_6)^{2-}$
J	+7	JF_7	JF_7
Xe	0	Xe	Xe
Ba	+2	BaF_2	Ba^{2+}
La	+3	LaF_3	La^{3+}
...	...	...	...
...	...	...	...
...	...	...	...

Zur Berechnung der Ionenradien wurde angenommen, daß alle Ionen mit derselben Koordinationszahl in einer einzigen Konfiguration vorliegen (Tabelle 17).

Tabelle 17: Konfiguration der Komplexionen

Koordinationszahl	Konfiguration	$r_{\min}$	$r_{\max, z}$
6	oktaedrisch	0,317	0,056
7	pentagonal-bipyramidal	0,320 0,307	0,050 ⁺ 0,035 ⁺⁺
8	archimedisch-antiprismatisch	0,389	0,117

$r_{\min}$ = minimaler Radius des Komplexions

$r_{\max, z}$ = maximal möglicher Radius des Zentralatoms bei dichtester Packung der Fluoratome

⁺ bei Winkel von 90°

⁺⁺ bei Winkel von 72°

Aus den in Tabelle 17 angegebenen Werten lassen sich nun durch Kombination mit den Radien der einzelnen Zentralionen Komplexionenradien angeben (Tabelle 18).

Tabelle 18:

Berechnete Komplexionenradien

Element	$r_{\text{ion}} (\text{nm})$	Koordinations- zahl	$r_{\text{kompl.}} (\text{nm})$
Sr	0,113	0	(0,113)
Zr	0,080	7	0,356
Nb	0,070	6	0,342
Mo	0,062	8	0,389
Tc (7+)	0,056	8	0,389 (&)
Ru (4+)	0,065	6	0,337 (&)
Te	0,089	8	0,389
J	0,133	7	0,261 ⁺
Xe	0,220	0	0,220 ⁺⁺
Ba	0,129	0	(0,129)
La	0,106	0	(0,106)
Ce	0,092	0	(0,092)
U	0,093	6	0,365
Np	0,092	6	0,364

⁺ kovalenter Radius

⁺⁺ v.d.Waals-Radius

(&) da die Ionenradien von Tc^{7+} und Ru^{5+} nicht zur Verfügung standen, wurden die Komplexradien mit denen von Tc^{2+} und Ru^{4+} berechnet. Hierbei ist mit Sicherheit der Radius für den Ru-Teil zu groß.

Tabelle 18 zeigt, daß die niedrig geladenen Kationen (Erdalkali und Seltene Erden) oder Edelgase (Xenon) einen relativ zur Größe der Schmelzenionen (UF_6^{2-}) kleinen Teilchenradius besitzen, während die Radien der Molybdän-, Technetium- und Tellurkomplexe mit ihrer Achterkoordinat-ion größer sind. Es ist also zu erwarten, daß von den flüchtigen Verbindungen die Molybdän-, Technetium- und Tellurfluorokomplexe im Vergleich zu anderen schlecht transportiert werden und bei der Verflüchtigung behindert sind.

Dies konnte in einem Modellversuch für Tellur bewiesen werden. Auch die trotz hoher Flüchtigkeit der Technetium-verbindung niedriger Ausbeuten lassen auf eine Transportbe-hinderung in der Schmelze schließen. Bei kleinen Ionen ist die Diffusionszeit bis zur Schmelzenoberfläche klein; die Geschwindigkeit der Verflüchtigung wird nur durch die Temperatur und die Größe der Verdampfungsenthalpie be-stimmt. Eine Abhängigkeit von der Diffusionsweglänge ist nicht feststellbar. Dies entspricht dem Verhalten von Zirkonium.

Durch die unterschiedlichen Mechanismen ist eine Steue-rungsmöglichkeit der Verflüchtigung gegeben. Die Tellur-verflüchtigung kann durch Veränderung der Targetschicht-dicke behindert oder stimuliert werden. Durch lange Diffu-sionszeiten kann besonders bei kurzlebigen Spaltprodukten

eine Störung durch Tellur wegen des Zerfalls weitgehend verhindert werden. Dieses Verfahren eignet sich im on-line-Betrieb allerdings nur bei der Verwendung von Projektilen mit geringer Wechselwirkung mit Materie. Eine große Eindringtiefe in das Targetmaterial ist die Voraussetzung für lange Diffusionszeiten großer Ionen. Bei schweren Projektilen mit hoher Wechselwirkungswahrscheinlichkeit mit Materie fällt diese Steuerungsmöglichkeit weg, da die Reaktionsprodukte vorwiegend in Oberflächennähe der Schmelze produziert werden. Dies begünstigt jedoch wieder die Verflüchtigung der durch Diffusion behinderten Spezies.

Eine weitere Steigerung der Selektivität der Methode kann durch Thermochromatografie erfolgen. So können die verflüchtigten Verbindungen zusätzlich aufgetrennt werden. Im untersuchten System war es so möglich die Hauptaktivitäten von Xenon, Jod und Technetium auf der einen Seite von Zirkonium, Molybdän und Tellur zu trennen. Die Wanderungsgeschwindigkeiten im thermochromatografischen Rohr waren für die zuletzt genannten Elemente sehr langsam. Zugleich behinderte aber die Thermochromatografie durch Rückverdampfungen die Verflüchtigung erheblich, da nicht wie bei den Experimenten im Gasstrom die verflüchtigte Aktivität wegtransport wird.

Probleme ergeben sich allerdings durch einen Trägergasstrom im Hinblick auf die Funktionsweise der von KIRCHNER (1) beschriebenen Ionensource. Experimente, die mit einem

"ausgasenden" Targetmaterial (UF_4 wurde mit UCAR-Zement der Firma UNION CARBIDE vermischt und auf Graphitfilz aufgebracht) durchgeführt wurden, ergaben im off-line-Versuch speziell für Tellur erhebliche Ausbeutesteigerungen, es erwies sich aber als unmöglich, beim Einsatz im Separator das für den Betrieb der Ionenquelle benötigte Vakuum von 10^{-2} bis 10^{-3} Pa zu erreichen. Zudem sind solche Targets für den on-line-Betrieb denkbar ungeeignet, da nach Beendigung des Entgasungsvorgangs jedesmal ein Targetwechsel fällig wäre.

Die Versuche zur Untersuchung der Verflüchtigungskinetik zeigen, daß es durchaus möglich sein sollte, durch Optimierung von Target und Ionenquelle kurzlebige Isotope der flüchtigen Elemente im Sekundenbereich zu erfassen. Hier bieten sich vor allem Technetium, Zirkonium und Niob an, die im ansteigenden Teil der Verflüchtigungsausbeutekurve eine große Zeitabhängigkeit aufweisen. Das garantiert einen ausreichenden Teilchenstrom in der Ionenquelle des Separators im on-line-Betrieb. Molybdän und Tellur weisen zwar eine hohe absolute Verflüchtigungsrate auf, die Zeitcharakteristik für diese beiden Elemente verläuft jedoch so flach, das eine Akkumulation zu keinem vernünftigen Ergebnis für kurzlebige Nuklide führen würde. Erfolgreich könnte diese Methode für die beiden Elemente nur sein, wenn sie an der Schmelzenoberfläche

Mit den bisherigen Überlegungen nicht zu erklären ist das Verhalten von Ruthenium, dessen thermodynamisch stabile Fluorid RuF_5 trotz eines Siedepunktes von 400 K nicht verflüchtigt werden konnte. Ein ähnliches Verhalten beobachteten BAYAR et al. (33) bei MoO_3 , das selbst im Trägergasstrom erst nach Zusatz von MoF_5 gut verflüchtigt werden konnte. Ähnliches ließe sich auch für das in der Gasphase ebenso wie MoO_3 polymere RuF_5 (34) vermuten, doch trifft dies auch auf NbF_5 zu (35), das aus der Schmelze gut verflüchtigt werden konnte. Eine andere Deutungsmöglichkeit wird von L.V. Shirayeva (2) für Mo vorgeschlagen: Durch die Bildung einer stabilen Verbindung soll die Verflüchtigung behindert werden, doch erscheint es wahrscheinlicher, daß Ru als nichtflüchtiges RuF_3 in der Schmelze vorliegt.

Abschließend können für die erfolgreiche Koppelung einer selektiven Verflüchtigung aus Salzschmelzen mit einem Massenseparator folgende Kriterien aufgestellt werden.

1. Die Schichtdicke der Schmelze muß so gering wie möglich gehalten werden, es sei denn, die zu verflüchtigenden Reaktionsprodukte werden vorwiegend an der Oberfläche der Flüssigkeit gebildet.
2. Der Transport in der Gasphase zwischen Schmelze und Ionenquelle darf nicht durch ein enges Transferrohr behindert werden. Aus der Schmelzenoberfläche ausgetretene Moleküle oder Atome müssen ohne Stoß mit anderen Molekülen oder Wänden in die Ionenquelle gelangen.

12. Literatur

1. O. Hahn, F. Straßmann
Naturwissenschaften 27 (1939), 11
2. L.V. Shiryayeva, Yu. M. Tolchmachev
Radiokhimiya 10 (1968), 438
3. B. Neidhart, K. Bächmann, S. Krämer, I. Link
Radiochem. Radioanal. Letters 12 (1977), 59
4. M. Weber, N. Trautmann, H. Menke, G. Herrmann,
N. Kaffrell
Inorg. Nucl. Chem. Letters 9 (1973), 519
5. B. Bayar, A.F. Novgorodov, I. Votsilka, N.G. Zaitseva
Radiochem. Radioanal. Letters 22 (1975), 53
6. B. Eichler
Radiochem. Radioanal. Letters 22 (1975), 147
7. L.C. Carraz, I.R. Haldorsen, H.L. Ravn, M. Skarestad,
L. Westgaard
Nucl. Instr. and Meth. 148 (1978), 217
8. K. Motojima, M. Tanase, K. Suzuki, M. Iwasaki
Int. J. appl. Rad. Isotopes 27 (1976), 495
9. M. Weber, N. Trautmann, H. Menke, G. Herrmann,
N. Kaffrell
Radiochim. Acta 19 (1973), 106
10. J. Merinis, G. Bouissieres
Radiochim. Acta 12 (1969), 140
11. B. Eichler
J. Inorg. Nucl. Chem. 35 (1973), 4001
12. B. Grabenwiessner, G. Rudstam
Radiochim. Acta 20 (1973), 35

- 12a. B. Grapengiesser, G. Rudstam
Radiochim. Acta 20 (1973), 97
13. K. Bächmann, V. Matschoß
J. Inorg. Nucl. Chem. 37 (1975), 15
14. W. Bögl, K. Bächmann
J. Inorg. Nucl. Chem. 37 (1975), 1115
15. W. Bögl, K. Bächmann, V. Matschoß
J. Inorg. Nucl. Chem. 37 (1975), 1557
16. R.J. Silva, N. Trautmann, M. Zendel, P.F. Dittner,
E. Stender, H. Ahrens
Nucl. Instr. and Meth. 147 (1977), 371
17. P.O. Aronsson, B.E. Johansson, J. Rydberg, G. Skarnemark
J. Alstad, B. Bergersen, F. Kvale, M. Skarestad
J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974), 2397
18. P.O. Aronsson, G. Skarnemark, M. Skarestad
J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974), 1684
19. N. Trautmann, P.O. Aronsson, T. Björnstad, N. Kaffrell,
E. Kvale, M. Skarestad, G. Skarnemark, E. Stender
Inorg. Nucl. Chem. Letters 11 (1975), 729
20. W. Burkhard, W. Dumanski, R. Kirchner, E. Roeckl
Gesellschaft f. Schwerionenforschung Darmstadt,
Bericht GSI-Pb-2-74, 24
21. Russian Chem. Rev. 30 (1961), 659
G. Erdtmann, W. Soyka
Die γ -Linien der Radionuklide, JÜL-1003-AC
Jülich 1973
Smelins Handbuch der Anorganischen Chemie
Auflage, Berlin

24. Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen
Band II, 2a, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950
25. G. Wirth, K. Sümmerer
Inst. f. Kernchemie, Universität Mainz, Programm GAMMA
26. R. Kirchner
Dissertation, Mainz 1976
27. R. Swett
Acta Met. 7 (1959), 736
28. A. Ubbelohde
Proc. Chem. Soc. 130 (1960), 302
29. V. Hildebrand
Disc. Faraday Soc. 15 (1953), 9
30. J. O'M. Bockris, G.W. Hooper
Disc. Faraday Soc. 32 (1961), 218
31. M.K. Nagarajan, J. O'M. Bockris
J. Phys. Chem. 70 (1966), 1854
32. J. O'M. Bockris, S.R. Richards, L. Nanis
J. Phys. Chem. 69 (1965), 1627
33. B. Bayar, I. Votsilka, N.G. Zaitseva, A.F. Novgorodov
Joint Institute for Nuclear Research Dubna,
Bericht JINR P6-9650 (1976)
34. M.J. Vasile, S.R. Jones, W.E. Falcower
Adv. Mass Spectrom. 6 (1974), 555

Anorganische Chemie, 2. Auflage, Weinheim 1981.

Anhang: Auswerteprogramm

Auswerteprogramm CORA

```

DIMENSION E(20),TH(20),TM(2),RI(2,20),RIK(2,20),RIR(20)
DIMENSION QR(20),QV(20),SIGMA(2,20),FR(20),FA(20)
DIMENSION ITEXT(20),FH(20)
DIMENSION A(100)
COMMON/FIL/ A(100)
EQUIVALENCE (A(1),E(1)),(A(21),TM(1)),(A(23),QR(1)),
              (A(43),ITEXT(1)),(A(63),FA(1)),(A(83),F)
              (A(84),TEMP),(A(85),ZEIT)
F
F
666 WRITE(6,300)
300 FORMAT(1H ,' VERSUCH NR.:',/)
READ(6,301)IV
301 FORMAT(I5)
WRITE(6,350)
350 FORMAT(1H ,'KOMMENTAR',/)
READ(6,351)ITEXT
351 FORMAT(40A2)
WRITE(5,352)ITEXT
352 FORMAT(1X,40A2)
WRITE(5,300)
WRITE(5,302)IV
302 FORMAT(1X,I5,/)
WRITE(6,400)
400 FORMAT(1H ,'HALBWERTSZEITKORREKTUR? JA=1, NEIN=0',/)
READ(6,401)LB
401 FORMAT(I1)
CALL GRAPH('ERASE')
CALL GRAPH('HOME')
WRITE(6,1)
1 FORMAT(1H ,'EINGABE DER DATEN',/)
WRITE(6,306)
306 FORMAT(1H ,'VERSUCHSBEDINGUNGEN',/)
WRITE(6,307)
307 FORMAT(1H ,'DRUCK(TORR) TEMPERATUR(K) ZEIT',/)
WRITE(6,308)
308 FORMAT(1H ,'0 ***E*** *** * *** **',/)
READ(6,309)P,TEMP,ZEIT
309 FORMAT(E9.3,4X,F6.1,9X,F7.3)
WRITE(5,310)
310 FORMAT(1X,1H , 'VERSUCHSBEDINGUNGEN',/)
WRITE(5,311)
311 FORMAT(1X,1H ,'DRUCK(TORR) TEMPERATUR(K) ZEIT',/)
WRITE(5,312)
312 FORMAT(3X,E9.3,9X,F6.1,2X,F7.3)
WRITE(6,2)
2 FORMAT(1H ,'ANZAHL DER PEAKS MAXIMAL 20 PEAKS',/)
WRITE(6,3)
3 FORMAT(1H , '0',/)
READ(6,4)N
4 FORMAT(I2)
CALL GRAPH('ERASE')
CALL GRAPH('HOME')
IF (N-1) 400 400 400

```

```

WRITE(6,5)
FORMAT(1H,'1. SERIE',/)
WRITE(6,9)
FORMAT(1H,'MESSZEITPUNKT',/)
WRITE(6,10)
FORMAT(1H,'*** ***)')
READ(6,11)TM(1)
FORMAT(F6.3)
CALL GRAPH('ERASE')
CALL GRAPH('HOME')
WRITE(6,7)
FORMAT(1H,'ENERGIE INTENSITAET HALBWERTSZEIT SIGMA',/)
WRITE(6,8)
FORMAT(1H,'***** * **** *'/'**** *',/)
DO 6 I=1,N,1
WRITE(6,12)E(I),I,RI(1,I),FRI(1,I),SIGMA(I,I)
FORMAT(F8.3,1X,F8.3,1X,F7.3,1X,F6.1)
CONTINUE
IF(LB-1)200,404,200
CALL GRAPH('ERASE')
CALL GRAPH('HOME')
WRITE(6,13)
FORMAT(1H,'2. SERIE',/)
WRITE(6,9)
WRITE(6,10)
READ(6,11)TM(2)
CALL GRAPH('ERASE')
CALL GRAPH('HOME')
DO 14 I=1,N,1
WRITE(6,16)E(I)
FORMAT(1H,'ENERGIE:',3X,F8.3,/)
WRITE(6,18)
FORMAT(1H,'INTENSITAET SIGMA',/)
WRITE(6,19)
FORMAT(1H,'***** * **** *',/)
READ(6,20)RI(2,I),SIGMA(2,I)
FORMAT(F8.1,5X,F6.1)
CONTINUE
DO 21 M=1,2,1
DO 21 I=1,N,1
IF(LB EQ 1 AND M EQ 2) GOTO 405
PIK(I,I)=RI(1,I)/EXP((LOG(SIGMA(2,I)-SIGMA(1,I))))
WRITE(6,22)
FORMAT(1H,'NUMMER DES EICHPEAKS',/)
READ(6,23)K
FORMAT(I2)
DO 24 I=1,N,1
F(I)=PIK(I,I)*SIGMA(1,I)
DO 252 I=1,N,1
FR(I)=F(I)*SIGMA(2,I)/(SIGMA(1,I)+SIGMA(2,I))
DO 253 I=1,N,1
FA(I)=FR(I)+FR(K)
DO 25 I=1,N,1
QR(I)=RI(1,I)/RI(K(1,I))
FORMAT(1H,'ERGEBNISSE CORR')

```

```

000100 27)
000200 FORMAT(1H , 'EINGELESENE DATEN' , / )
000300 WRITE(5,9)
000400 WRITE(5,195)TM(1)
000500 WRITE(5,9)
000600 WRITE(5,195)TM(2)
000700 FORMAT(1X,F7.3)
000800 BK1YE(5,30)
000900 FORMAT(1H , ' NR ENERGIE SERIE 1 SERIE 2 ', / )
001000 DO 29 I=1,N,1
001100 *WRITE(5,28)I,E(I),RT(I),DT(I),PT(2,I)
001200 FORMAT(1H+,I2,2X,F8.3,2X,2(F8.1,3X))
001300 CONTINUE
001400 WRITE(5,33)
001500 FORMAT(1H , ' KOPREKTURFAKTOR ', / )
001600 WRITE(5,34)F
001700 FORMAT(1X,F10.6)
001800 *RITE(5,37)
001900 FORMAT(1H , ' NP ENERGIE QR QV ', / )
002000 DO 38 I=1,N,1
002100 *WRITE(5,39)I,E(I),QR(I),QV(I),RT(I),DT(I),PT(2,I)
002200 FORMAT(1H+,I2,1X,F8.3,7X,F7.4,8X,F7.4,4X,F6.4)
002300 CONTINUE
002400 WRITE(5,41)
002500 FORMAT(1H , ' 126X ', / / )
002600 WRITE(6,1000)
002700 FORMAT(1H , ' FILE ANLEGEN? JA=0 ', / )
002800 READ(6,1001)NFILE
002900 FORMAT(I1)
003000 IF (NFILE.NE.0) GOTO 1002
003100 CALL FILEIN
003200 WRITE(6,101)
003300 FORMAT(1H , ' WERTE DER 1. SERIE KONSTANT? ', / )
003400 WRITE(6,102)
003500 FORMAT(1H , ' JA=1, NEIN=0 ', / )
003600 READ(6,193)L
003700 FORMAT(I1)
003800 CONTINUE
003900 IF(L-1)194,201,194
004000 WRITE(6,103)
004100 FORMAT(1H , ' WERTE DER 2. SERIE KONSTANT? JA=1 NEIN=0 ', / )
004200 READ(6,104)LA
004300 FORMAT(I1)
004400 IF(LA-1)200,202,194
004500 CONTINUE
004600 *GOTO 666
004700 WRITE(5,9)
004800 *WRITE(5,195)TM(1)
004900 *WRITE(5,400)
005000 FORMAT(1H , ' HALBWERTSZEITKORRIGIERTE DATEN ', / )
005100 DO 410 I=1,N,1
005200 *CH(I)=SIGMA(K(I)*RI(I),I)
005300 *WRITE(5,407)I,E(I),RT(I),DT(I),PT(2,I),CH(I)
005400 FORMAT(1H+,I2,2X,F8.3,5X,2(F8.1,2X),3X,F6.4)
005500 GOTO 667
005600 END

```


Herrn Professor Dr. G. Herrmann danke ich für die Überlassung des Themas, Herrn Dr. M. Weber für sein ständiges Interesse am Fortgang der Arbeit und für viele anregende Diskussionen.

Weiter bin ich den Reaktoroperatoren, den Mitgliedern der mechanischen Werkstatt für die meist prompte Ausführung

von Vakuumpumpen zu Dank verpflichtet.

Danken möchte ich auch allen anderen Mitarbeitern des Instituts, die durch Rat und Tat am Gelingen der Experimente und der Auswertung der Daten beteiligt waren, sowie allen, die zu den guten Arbeitsbedingungen im Institut beitragen.

Lebenslauf

14.05.1949	geboren in Husbäke/Ammerland
1956-1960	Volksschule in Ludwigshafen/Rhein
1960-1968	Carl-Bosch-Gymnasium in Ludwigshafen/Rhein
18.06.1968	Abitur am math.-nat. Zweig
WS 1968/69	Beginn des Chemiestudiums an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
28.09.1971	Diplom-Vorprüfung
April 1973	mündliche Diplom-Hauptprüfung
Mai 1973 - April 1974	Diplomarbeit am Institut für Kernchemie bei Prof. Dr. G. Herrmann über "Verflüchtigung von Spaltprodukt nukliden aus U_3O_8 und ThO_2 "
25.04.1974	Diplom
Seit April 1974	Doktorarbeit am Institut für Kernchemie

